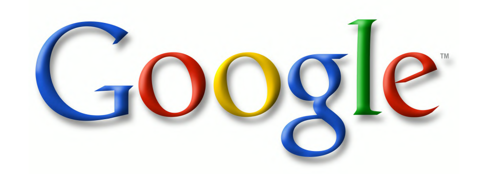


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

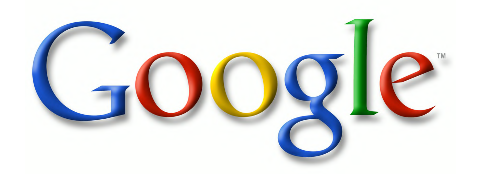
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

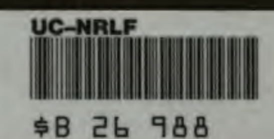
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


UC-NRLF
$B 26 988

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
RECEIVED BY EXCHANGE
Class



Beitrag zur Kenntnis einiger Gummiarten

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

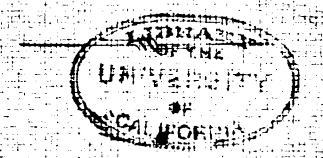
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ERNST MEININGER

Apotheker

aus Mülhausen i. Els.



Buchdruckerei ERNEST MEININGER, Mülhausen i. E.

1908



Beitrag zur Kenntnis einiger Gummiarten

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

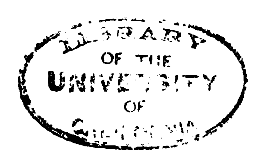
Karl Emil ERNST MEININGER

Apotheker

aus Mülhausen i. Els.

Buchdruckerei ERNEST MEININGER, Mülhausen i. E.

1908



TP978
M5

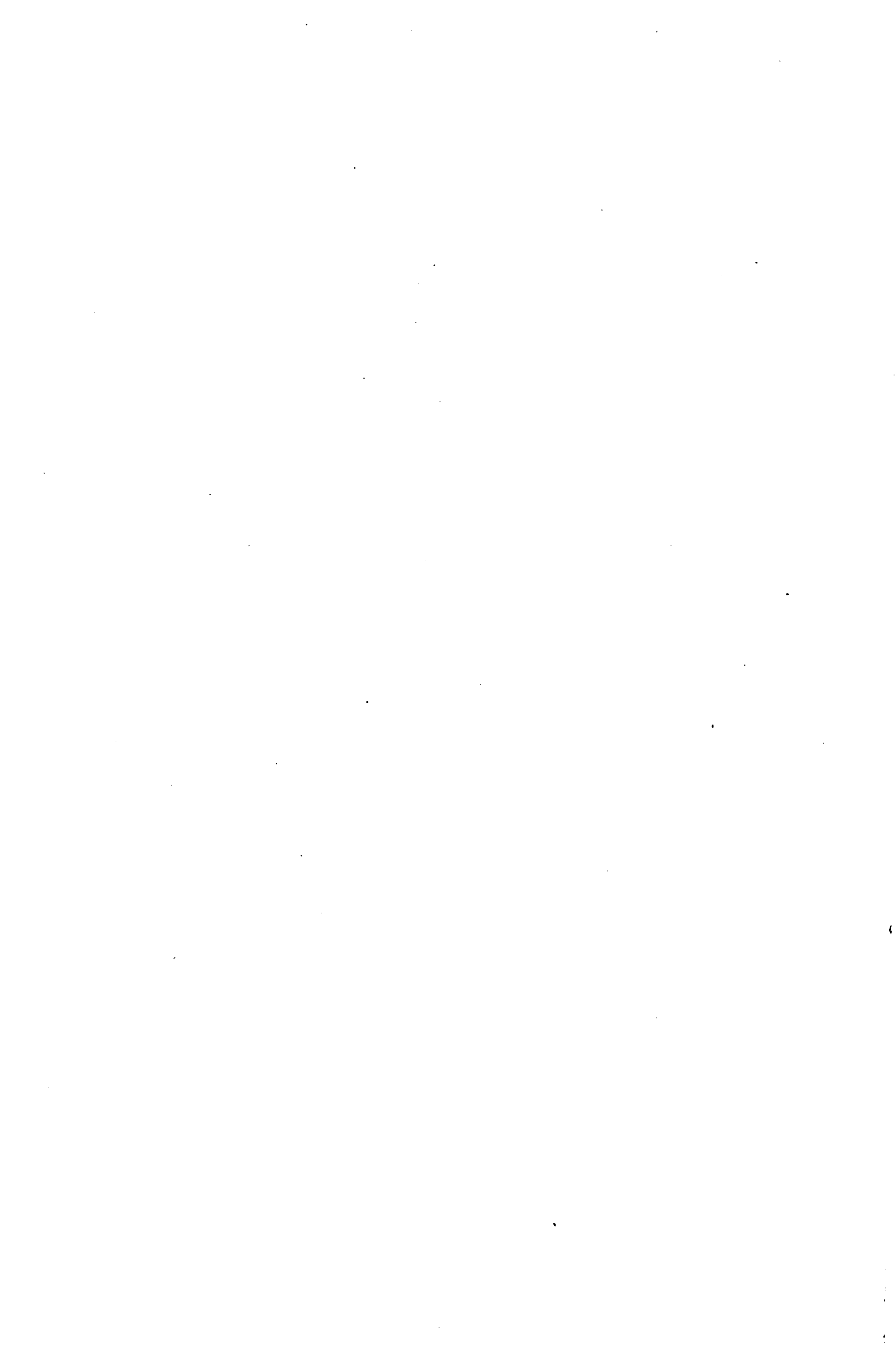
Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des pharmazeutischen Instituts der Universität Strassburg auf Anraten und unter Leitung des Herrn Professor Dr. **Schaer** *ausgeführt.*

Für die freundliche und mannigfache Unterstützung bei Anfertigung dieser Arbeit und das mir stets in hohem Masse bewiesene Wohlwollen spreche ich an dieser Stelle meinem Hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Prof. Dr. **Schaer,** *sowie Herrn Privatdozent Dr.* **L. Rosenthaler** *meinen aufrichtigsten Dank aus.*

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

297778



Einleitung.

Als Gummi bezeichnet man hochmolekulare, mit den Kohlehydraten nahe verwandte Pflanzenstoffe, die ihre Entstehung in den meisten Fällen einer rückschreitenden Metamorphose ganzer Gewebe, speziell aber der Zellwände, verdanken. Ob alle Gummi auf diese Weise hervorgebracht werden, entzieht sich zur Zeit noch unseren Kenntnissen. Die mikroskopische Betrachtung der Gummi lässt nur noch bei einigen Arten Strukturverhältnisse erkennen, so z. B. beim Traganth und besonders gut bei dem Gummi von Moringa pterygosperma, wo noch die Umrisse der Gewebe, aus welchen es entstanden ist, sehr deutlich wahrnehmbar sind.

Die Ursache der Gummibildung glauben Beijerinck (1) und andere Autoren in der Tätigkeit gewisser Pilze erblicken zu müssen, ohne aber für diese Behauptung exakte Beweise anzuführen. Wiesner (2) sieht dagegen als unmittelbare chemische Ursache der Umwandlung der Cellulose in

Gummi ein von ihm in den Gummiarten aufgefundenes charakteristisches Ferment an, das zu den diastatischen Fermenten gehört, sich aber von diesen dadurch unterscheidet, dass es die Stärke wohl in Dextrin, nicht aber in Zucker umsetzt.

F. Reinitzer (3) stellt die Angaben Wiesner's entschieden in Abrede und betrachtet das Ferment als ein bei der Gummibildung zufälliger Bestandteil der Gewebezellen.

Ferner zeigt R. Greig Smith (69), dass Bakterien, welche das Gewebe gummitragender Bäume bewohnen, Arabin, Metarabin, Pararabin und andere Gummiarten erzeugen können. Er zieht daraus den Schluss, dass alle Gummiarten von Arabincharakter bakteriellen Ursprungs sind. Die Unterschiede in der Natur derselben sind der Verschiedenheit der sie erzeugenden Bakterien zuzuschreiben.

Smith isolierte aus Akaziaarten die gummibildenden Bakterien Bacterium Acaciae und Bacterium metarabicum, aus Zederarten, aus Demasium pullulans und Sterculia diversifolia, Bacterium persicae und Bacterium pararabinum.

Durch Kulturen von Bact. Acaciae und Bact. metarabicum auf einem aus Saccharose, Kartoffelsaft, Tannin und Agar bestehenden Nährboden konnte Smith auch tatsächlich Gummibildung beobachten.

Die natürlichen Gummiarten kommen in verschiedener Form vor. Sie sind amorph, geruchlos, besitzen manchmal einen charakteristischen Geschmack und sind stets etwas gefärbt. Selbst die besten und nahezu farblosen Sorten zeigen immer

einen Stich ins Gelbliche. Manche Gummi sind sehr dunkel, so z. B. diejenigen von Moringa pterygosperma, Acacia arabica, Acacia pycnantha etc. Bourquelot (4) führt die Ursache dieser Färbungen auf ein in jedem Gummi enthaltenes oxydierendes Ferment zurück. Weiches oder infolge von Nässe weich gewordenes Gummi nimmt in Kontakt mit den abgestorbenen Teilen der Rinde, die es durchsetzen, kleine Mengen Gerbstoff auf, welches nun infolge Oxydation durch das Ferment dunkelbraune Zersetzungsprodukte bildet, welche dem Gummi seine dunkle Färbung erteilen. Der Tanninnachweis ist in der Tat in dunkeln Gummisorten gelungen.

Den Gummi sind folgende allgemeine Eigenschaften gemeinsam. Sie lösen sich in Wasser zu einer schleimigen, klebrigen Flüssigkeit oder quellen darin nur sehr stark auf. In Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Agentien sind sie unlöslich. Behandelt man sie in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so zerfallen sie zum Teil in einfache Zuckerarten aus der Gruppe der Hexosen ($C_6H_{12}O_6$), der Pentosen ($C_5H_{10}O_5$) und wie in neuester Zeit festgestellt wurde auch der Methylpentosen ($C_6H_{12}O_5$).

Die Oxydation der Gummi mit Salpetersäure führt in den meisten Fällen zur Bildung von Schleimsäure, was auf das Vorhandensein von Galactose-Gruppen in ihnen zurückzuführen ist.

Die chemische Erforschung der Gummi liegt noch sehr im Argen. Man kann dieselben nicht als einheitliche chemische Individuen ansprechen. Denn

erstens enthalten sie stets in wechselnder Menge begleitende Substanzen wie: anorganische Bestandteile, Gerbstoffe, Zucker, Farbstoffe, Stickstoffverbindungen etc. Zweitens zeigen die aus gleichartigen Gummisorten verschiedener Provenienz hergestellten eigentlichen organischen Anteile der Gummi, die sogenannten Arabinsäuren, verschiedenes optisches Drehungsvermögen und auch ein abweichendes chemisches Verhalten, besonders in den obenerwähnten Zersetzungsprodukten.

Es deutet dies also darauf, dass es wohl verschiedene solcher Verbindungen gibt, dass diese aber als ein Gemenge von ziemlich nahe verwandten Substanzen aufzufassen sind, da sie in ihrem gesamten physikalischen Verhalten doch so ziemlich übereinstimmen.

Die Untersuchung der Gummi wird dadurch erschwert, dass dieselben keine kristallinischen Derivate geben und man nur darauf angewiesen ist, dieselben der Hydrolyse zu unterwerfen und die dabei auftretenden Produkte zu identifizieren.

Um den organischen Anteil der Gummi in reiner Form zu isolieren, sind mehrere Methoden angängig. Zunächst kann man eine mit Essigsäure angesäuerte Gummilösung der Dialyse unterwerfen und den innerhalb des Dialysators verbleibenden Anteil fraktioniert mit Alkohol bei Gegenwart von etwas Säure fällen, wobei man die ersten beiden Fällungen vernachlässigt.

Ferner kann man den konzentrierten Schleim mit Eisessig fällen, den erhaltenen Niederschlag mit

demselben Agens auswaschen und nun wiederholt denselben aus wässriger Lösung mit Alkohol ausfällen. Man wäscht in beiden Fällen gut mit Alkohol aus und trocknet über konzentrierter Schwefelsäure.

Anlässlich der Darstellung der Arabinsäure aus dem Gummi von Acacia pycnantha werde ich über eine Verbesserung letzterer Methode berichten, die mich schneller zum Ziele führte.

Es gelingt wohl auf eine dieser Weisen die Arabinsäuren fast völlig aschefrei zu erhalten, dieselben sind aber stets noch stickstoffhaltig.

Diese Tatsache war bis vor wenigen Jahren unberücksichtigt geblieben, da der Stickstoffnachweis in den Gummi mittels der Lassaigne'schen Probe versagt. Gelegentlich einer Untersuchung über das Gummi und das Enzym des japanischen Lacks fand Tschirch (5) bei den Versuchen diese beiden Substanzen zu trennen, dass er wohl mit Guajaktinktur starke Oxydasenreaktion erhielt, es ihm aber nicht gelang mittels der Lassaigne'schen Probe den in der Oxydase sicher vorhandenen Stickstoff nachzuweisen.

Er fahndete nach einer anderen Methode und kam zu dem Resultate, dass jedes von ihm untersuchte Gummi eine stickstoffhaltige, durch die Lassaigne'sche Methode und ihre Modifikationen nicht nachweisbare, beim Erhitzen mit Kali aber Pyrrol liefernde Substanz enthielt, die meist Oxydase-Charakter trägt. Erstere Behauptung betreffend den Stickstoffnachweis ist seitdem von A. Bach (6)

widerlegt worden, denn es gelang demselben mit der Lassaigne'schen Probe in verschiedenen Oxydasen den Stickstoff einwandsfrei nachzuweisen, indem er statt Natrium nicht zu wenig metallisches Kalium in Anwendung brachte.

Um in dieser Frage einigermassen Aufklärung zu bringen, habe ich einige Gummi bekannter Herkunft auf ihr Verhalten gegenüber der Lassaigne'schen Probe mit Natrium und Kalium geprüft. Die an anderer Stelle dieser Arbeit gegebenen Resultate haben gezeigt, dass sämtliche untersuchten Gummi mit Kalium positive Ergebnisse zeitigten, mit Natrium dagegen nur in einzelnen Fällen.

Tschirch (7) hat sich auch der Mühe unterzogen ein Verfahren zur Trennung von Gummi und stickstoffhaltiger Substanz aufzusuchen, aber ohne jeglichen Erfolg. Er stellt deshalb mit Recht die Behauptung auf, dass bis jetzt nur stickstoffhaltige Arabinsäuren zur Verbrennung gebracht worden sind. Die von mir ausgeführten quantitativen Stickstoffbestimmungen zeigen, dass der meist nicht geringe Gehalt der Arabinsäuren an diesem Elemente auf die Gegenwart nicht zu vernachlässigender Mengen stickstoffhaltiger Substanz Schlüsse zu ziehen gestattet. Folglich wird auch die Aufstellung einer dem tatsächlichen Aufbau der Arabinsäuren entsprechenden Formel solange illusorisch bleiben, bis dass nähere Untersuchungen darüber Aufschluss gebracht haben werden, wie und in welcher Form der Stickstoff eigentlich in diesen Verbindungen vorliegt.

Nachfolgend mögen einige Angaben Platz finden

über die wichtigsten der bis jetzt über die Zusammensetzung und den Abbau der Gummi ausgeführten Arbeiten.

Zunächst seien hier die von einigen älteren Chemikern vorgenommenen Analysen und die daraus zum Teil berechneten Formeln angeführt. Sie beziehen sich, wenn nicht anders angegeben ist, auf arabisches (oder Senegal-) Gummi. Die Analysen sind mit Ausnahme derjenigen Mulder's nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Den Formeln liegen die damals gültigen Aequivalentgewichte zu Grunde.

	Berzelius	Prout	Gœbel	Gay-Lussac u. Thénard	Berthollet	Saussure
C	42,68	41,4	42,2	42,23	43,90	45,84
H	6,35	6,5	6,6	6,93	6,86	5,46
O	50,97	52,1	51,2	50,84	49,24	48,70
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei allen diesen Analysen war die Substanz bei 100° getrocknet worden.

Guérin-Varry (8) untersuchte bei 125° getrocknetes a. arabisches, b. Senegal-Gummi :

	a.	b.
C	43,81	43,59
H	6,20	6,23
O	49,99	50,18
	100,00	100,00

Mulder (9) trocknete bei 130° a. arabisches, b. Senegal-, c. Java-Gummi :

	a.	b.	c.
C	44,60	44,40	44,70
H	6,10	6,09	6,09
O	49,30	49,51	49,21
	100,00	100,00	100,00

Urrn (10) berechnete für lufttrockenes Gummi die Formel $C_4 H_5 O_4$, Prout für bei 100° getrocknetes $C_{17} H_{16} O_{16}$, Berzelius und Liebig $C_{12} H_{11} O_{11}$, bei 125° getrocknetes entsprach der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ nach Guérin-Varry und Mulder.

Neubauer (11), der sich Anfang der 50er Jahre mit dem Studium der Gummi eingehend befasst hat, gelangte auf Grund der von ihm ausgeführten Analysen für das Arabin, das er durch mehrmaliges Fällen einer Gummilösung mit Alkohol unter Zusatz von Salzsäure erhielt, zu der Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$ oder richtiger $C_{12} H_{20} O_{10} + H_2 O$. Letztere Formel leitete er aus dem Verhalten des Arabins bei seiner Vereinigung mit Basen her, mit denen es bestimmte Verbindungen eingeht, worin dasselbe der Zusammensetzung $C_{12} H_{20} O_{10}$ entspricht. Ausserdem stellte Neubauer fest, dass das Arabin in zwei Modifikationen auftritt, einer löslichen und einer unlöslichen. Letztere erhielt er aus der feuchten, löslichen durch Trocknen bei 100°. Das so modifizierte Arabin quillt in Wasser nur noch zu einer froschlaichartigen Gallerte auf, die auf Zusatz von Alkali

glatt in Lösung geht und nun in nichts mehr von einem gewöhnlichen Gummischleim zu unterscheiden ist.

Drei Jahre später (1857) nahm Neubauer (12) diese Arbeit wieder auf, bestätigte seine früheren Angaben und vervollständigte sie noch durch folgende Punkte :

1. Reines Arabin ist eine entschiedene Säure, die Lackmus rötet und Kohlendioxyd aus Soda austreibt.

2. Die wässrige Lösung des absolut reinen Arabins wird durch Weingeist selbst nach langem Stehen nicht gefällt. Dieses geschieht aber sofort auf Zusatz eines Tropfens Mineralsäure oder einer Salzlösung.

3. Die Verbindungen des Arabins mit Kalk, Magnesia, Kali oder Natron werden aus ihrer Lösung durch Alkohol gefällt, lösen sich in Wasser zu einem Schleim auf und besitzen je nach der Menge der zugesetzten Basis saure, alkalische oder neutrale Reaktion.

1860 beschäftigte sich auch Frémy (13) anlässlich einer Arbeit über die Entstehung und die Natur des Gummis mit demselben Gegenstande und zwar, wie es scheint, unabhängig von Neubauer. Er kam zu denselben Schlüssen wie letztgenannter Forscher. Der in dem arabischen Gummi in ihrer Kalkverbindung vorliegenden sehr schwachen Säure legte er den Namen Gummisäure bei und die aus derselben unter dem Einfluss von Wärme oder konzentrierter Schwefelsäure entstehende unlösliche Modifikation bezeichnete er als Metagummisäure.

Er analysierte die letztere und gab ihr auf Grund seiner Resultate :

C	40,96	
H	6,01	die Formel $C_7 H_{12} O_7$
O	53,03	

1872 erfuhren die Untersuchungen Frémy's durch Graeger (14) eine Nachprüfung, wobei sie zum Teil bestätigt, zum Teil aber berichtigt und erweitert wurden. Zunächst führte Graeger verschiedene Basenbestimmungen in der Asche des arabischen Gummis aus, verglich die Resultate miteinander und stellte die Behauptung, auf welche schon Neubauer und Frémy hingedeutet hatten, auf, dass die drei Basen Magnesium, Calcium und Kalium sich je nach ihrem Atomgewichte gegenseitig ergänzen, um mit der Gummisäure ein sehr saures Salz, d. i. das natürliche arabische Gummi zu bilden.

Auch bestätigte Graeger die Frémy'sche Formel $C_7 H_{12} O_7$ für die Metagummisäure und da sie derjenigen der ebenfalls von Frémy für die Pektinsäure aufgestellten Formel $C_8 H_{10} O_7$ sehr nahe stand, so reihte er die Metagummisäure den Pektinstoffen an.

Ganz besonderes Interesse beanspruchen die Untersuchungen C. Scheibler's (15) über das Arabin. Mit dem Studium der neben dem Zucker in dem Safte der Runkelrüben vorkommenden organischen Substanzen beschäftigt, fand dieser Forscher, dass die von Frémy zuerst beschriebene, als Cellulosesäure bezeichnete, später als Metapektinsäure er-

kannte Säure sowohl in ihren Eigenschaften als auch in ihrer elementaren Zusammensetzung mit dem organischen Bestandteile des arabischen Gummis völlig übereinstimme. Den endgültigen Beweis der Identität beider Substanzen erbrachte er dadurch, dass er die aus diesen Körpern durch Spaltung mit Mineralsäure entstandenen Zucker[1] mit einander verglich und sie identisch fand. Den so erhaltenen Zucker bezeichnete Scheibler als Arabinose, gab demselben aber die irrtümliche Formel $C_6 H_{12} O_6$. Ausserdem machte Scheibler darauf aufmerksam, dass bei der Hydrolyse von arabischem Gummi neben einer durch Bleiessig und alkoholischem Barythydrat fällbaren Säure noch ein anderer, nicht kristallisierender Zucker entstehe. Ferner prüfte Scheibler das Verhalten des arabischen Gummis gegenüber dem polarisierten Lichte, das er verschieden fand und er kam zu dem Schlusse, dass die Gummiarten keine homogenen, chemisch gleichartigen Substanzen sind, sondern Gemenge verschiedener, einander ähnlichen, bald links- bald rechtsdrehender Substanzen sein müssen, und zwar liefere der linksdrehende Anteil die Arabinose, der rechtsdrehende dagegen den flüssigen Zucker.

Diese neu entdeckte Arabinose unterzog Kiliani (17) einer genaueren Untersuchung mit dem Neben-

---

[1] Dass bei der hydrolytischen Spaltung von Gummi mit verdünnter Schwefelsäure ein Zucker entstehe, bemerkte schon Ludwig 1859 (16). Er bezeichnete denselben als sauren, gährunfähigen, nicht kristallisierenden Zucker.

zweck, nähere Angaben über den von Scheibler aufgefundenen, nicht kristallisierenden Zucker zu erhalten. Seine Arbeit führte ihn aber zu dem irrtümlichen Resultate, die Arabinose Scheibler's als identisch mit der von Soxhlet aus Milchzucker isolierten Laktose zu erklären.

Dieser Behauptung trat P. Claësson (18) mit aller Entschiedenheit entgegen, indem er feststellte, dass gewisse Gummisorten, besonders die mit Salpetersäure viel Schleimsäure liefernden, bei der Spaltung eine Zuckerart ergeben, die mit der Laktose in ihren Eigenschaften übereinstimmt, andere Gummiarten dagegen, die fast gar keine oder nur wenig Schleimsäure zu bilden vermögen, die von Scheibler aufgefundene Arabinose.

In einer neuen Arbeit berichtigte Kiliani (19) seine früheren Angaben im Sinne Claësson's und damit war also die Entstehung der Laktose oder besser Galaktose bei der Hydrolyse der Gummiarten endgiltig festgelegt.

Es sei hier die Bemerkung eingeschaltet, dass ausser Arabinose und Galaktose bis jetzt unter den Produkten der hydrolytischen Spaltung der Gummi noch in einigen Fällen Xylose und vereinzelt Dextrose und Mannose aufgefunden worden sind. In jüngster Zeit haben ausserdem Tollens und seine Schüler (20) in einigen Sorten arabischen Gummis spektralanalytisch das Vorhandensein von Methylpentosen nachgewiesen. Eine Abscheidung und nähere Untersuchung derselben ist bis jetzt, mangels geeigneter Methoden, nicht möglich gewesen.

Zuletzt möchte ich noch der äusserst interessanten Arbeiten O'Sullivan's (21) gedenken, die wenn auch nicht völlige Aufklärung, so doch einiges Licht in das Problem der Gummiforschung gebracht haben.

Nach diesem Forscher sind Arabinose und Galaktose nur die Endprodukte eines äusserst verwickelten, nur zum kleinsten Teile klargelegten hydrolytischen Prozesses, der bei verschiedenen Gummiarten ungleichmässig verläuft.

Die dabei auftretenden Zwischenprodukte, von denen O'Sullivan einige isolierte, zeigen verschiedene Eigenschaften. So erhielt er z. B. aus linksdrehenden Sorten arabischen Gummis eine inaktive Säure, aus rechtsdrehendem Gedda-Gummi eine optisch aktive und zwar sehr stark nach rechts drehende mit ersterer aber isomeren Säure, die sogenannte Geddasäure. Beide Säuren waren nach der Formel $C_{23} H_{38} O_{22}$ zusammengesetzt. Durch fraktionierte Fällung der wässrigen Lösungen gereinigter Geddagummi erhielt O'Sullivan verschiedene Fraktionen der allgemeinen Formel

$$C_{23} H_{38-2n} O_{22-n} \cdot n\, C_{12} H_{20} O_{10} \cdot p\, C_{10} H_{16} O_8,$$

die alle als letzte Produkte der durchgreifenden Hydrolyse Geddinsäure, Arabinose und Galaktose liefern. Der schonenden Hydrolyse unterworfen, spalten sich die obigen komplizierten Fraktionen unter H_2O Aufnahme in Arabinon (oder Di-Arabinose) $C_{10} H_{18} O_9$ und n-Galaktangummisäuren. Ersteres zerfällt zum grössten Teile aber nach der

Gleichung $C_{10}H_{18}O_9 + H_2O = 2\ C_5H_{10}O_5$ in zwei Moleküle Arabinose, während letztgenannte Säuren erst nach längerem Erhitzen in Galaktose und Geddinsäuren resp. in ihre Isomeren zerfallen. O'Sullivan gibt dem von ihm untersuchten arabischen Gummi die Formel:

$$(C_{10}H_{16}O_8)_2 \cdot (C_{12}H_{20}O_{10})_4 \cdot C_{23}H_{30}O_{18} = C_{91}H_{142}O_{74}.$$

Molekulargewichtsbestimmungen der Arabinsäure sind ebenfalls ausgeführt worden und zwar nach der Methode von Raoult. Armstrong (22) erhebt aber gegen die Anwendung dieses Verfahrens bei colloidalen Substanzen, wie Gummi, grosse Bedenken, da bei den in diesen Fällen zu beobachtenden sehr kleinen Gefrierpunktserniedrigungen die unvermeidlichen Fehler der Methode zu gross sind.

Was die Konstitution der Arabinsäure anbelangt, so liegen darüber nur Angaben von Fischer und Meyer (23) resp. Fischer und Beensch (24) vor. Diese Autoren vermuten in der Arabinsäure auf Grund ihrer Zersetzungsweise eine der Lakto- und Maltobionsäure analog zusammengesetzte Glykosidosäure. In wieweit diese Ansichten ihre Berechtigung haben, lässt sich aber zur Zeit nicht entscheiden.

Durchblättert man die Literatur der Akazien-Gummi-Untersuchungen, so fällt einem sofort auf, dass die meisten derselben mit Gummi ausgeführt worden sind, die nur ihrer mehr oder weniger sicher

festgestellten geographischen Provenienz nach bekannt waren. Wie aber pharmakognostische Forschungen ergeben haben, sind in den meisten Fällen die unter einem bestimmten, meist von dem Herkunftsort abgeleiteten, Namen in den Handel gelangenden Gummisorten gemischte Produkte verschiedener Acacia-Spezies. Als Beispiel möge das australische Gummi erwähnt werden. Die grösste Menge desselben wird von Acacia pycnantha geliefert, daneben kommen aber noch in Betracht Acacia homalophylla, A. dealbata, A. mollissima, A. decurrens u. a.

Es ist also sehr einleuchtend, dass Angaben über chemische und physikalische Eigenschaften des australischen Gummis nur dann auf wissenschaftlichen Wert Anspruch erheben können, wenn bestimmt angegeben werden kann, von welcher der obengenannten Spezies das untersuchte Material herstammt.

Da sich in der pharmakognostischen Sammlung des hiesigen pharmazeutischen Instituts mehrere Gummisorten verschiedener Acacia-Spezies ganz bestimmter Abstammung in zur erfolgreichen Bearbeitung hinreichender Menge vorfanden, so unterzog ich einige derselben auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Schaer, im Sinne obiger Ausführungen, einer eingehenden Untersuchung.

In den Bereich meiner Untersuchungen habe ich die Gummi von Acacia pycnantha Benth., Acacia horrida Willd., Acacia arabica Willd. und das

Gummi einer nicht zu den Mimosoideen gehörenden Art, der Meliacee Melia Azadirachta einbezogen.

Mein Hauptaugenmerk habe ich auf die Erkennung resp. Isolierung der bei der hydrolytischen Spaltung dieser Gummi mittels Salz- und Schwefelsäure entstehenden einfachen Zuckerarten gerichtet.

Ausserdem habe ich mich noch besonders mit dem qualitativen und quantitativen Nachweis des Stickstoffes beschäftigt, wobei ich ausser den eben zitierten Arten noch die Gummi von Acacia Senegal, Acacia Adansonii, Feronia elephantum und Anacardium occidentale berücksichtigt habe.

Am Schlusse dieser Arbeit habe ich die bis jetzt auf die sie zusammensetzenden Zuckerarten untersuchten Gummi, soweit deren Auffindung in der mir zur Verfügung stehenden Literatur möglich war, tabellarisch zusammengestellt.

I. Gummi von Acacia pycnantha.

Pharmakognosie.

Acacia pycnantha Benth. ist einer der nützlichsten Bäume in Viktoria und Süd-Australien. Die Rinde, die in trockenem Zustande bis zu 30 % Gerbstoff enthält, wird als wichtiges Gerbmaterial in grosser Menge nach England exportiert. Auch die Blätter sind ziemlich gerbstoffhaltig. Die reichlich vorhandenen breiten, gelben Blüten eignen sich ihres höchst angenehmen Duftes wegen sehr gut zu Parfümeriezwecken. Das Holz dieses Baumes ist biegsam, sehr fest und findet Verwendung zu Drechsler-Arbeiten.

Vom dritten Jahre ab liefert der Baum reichliche Mengen eines gelbbraunen Gummis. Dieses wird seit dem Jahre 1874 viel importiert und findet meist in der Kattunfabrikation Verwendung.

Das untersuchte Gummi stammt aus der hiesigen Sammlung, wohin es 1880 aus dem India Museum gelangte. Es zeigt folgende Merkmale:

Es bildet rotbraune, meist halbkugelige Stücke, die von netzartig verbundenen Sprüngen durchsetzt

und nur spärlich mit anklebenden Rindenresten behaftet sind. Unter den helleren Stücken findet sich vereinzelt einige sehr dunkel gefärbte Exemplare. An den frischen Bruchstellen des Gummis lassen sich sehr schön parallele Streifen erkennen.

Feuchtigkeit. Zur Bestimmung des Feuchtigkeitgehaltes brachte ich drei abgewogene, feinst gepulverten Proben Gummi in bei 100° [1] getrocknete Wägegläser, liess sie bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen, worauf ich sie bis zum völligen Austrocknen bei 98—100° im Trockenschrank hielt.

I. 1,0665 g Gummi verloren dabei im Vakuum 0,1336 g = 12,52 %
und im Trockenschrank 0,0103 g = 0,970 % } = zusammen 13,49 %

II. 0,8779 g Gummi verloren im Vakuum 0,1093 g = 12,41 %
und im Trockenschrank 0,0095 g = 1,122 % } = zusammen 13,53 %

III. 0,8306 g Gummi verloren im Vakuum 0,1045 g = 12,63 %
und im Trockenschrank 0,0087 g = 1,00 % } = zusammen 13,63 %

Dieses ergibt also im Mittel **13,55 % Gesamtfeuchtigkeit.**

Asche. Die Aschenbestimmungen wurden in der Weise

---

[1] Eine Trocknung bei 110° liess sich nicht ohne eine durch Braunfärbung sich ankündigende teilweise Zersetzung des Gummis ausführen.

geführt, dass eine bestimmte Quantität[1] Gummi vorsichtig im Platintiegel eingeäschert und die Asche nach dem Befeuchten mit einer Ammoniumkarbonatlösung schwach geglüht wurde.

I. 0,5741 g Gummi gaben 0,0054 g Asche = 0,94 %
II. 0,5720 g Gummi gaben 0,0052 g Asche = 0,91 %
III. 0,7574 g Gummi gaben 0,007 g Asche = 0,92 %
Im Durchschnitt also **0,92** % Asche.

Durch die nach dem gewöhnlichen Gange der anorganischen Analyse ausgeführte Untersuchung der Asche stellte ich in derselben die Gegenwart von viel Calcium, weniger Magnesium und Kalium, ferner Spuren von Eisen und Mangan fest. Letzteres liess sich nur durch die grüne Schmelze mit Salpeter und Soda nachweisen. Chloride und Sulfate waren in minimalster Menge nachweisbar.

Zur quantitativen Bestimmung der Aschenbestandteile verfuhr ich wie folgt:

Die in H_2O unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgelöste Asche wurde in filtrierter, verdünnter Lösung mit Ammonchlorid versetzt und das Calcium durch Zugabe einer mit Salzsäure vermischten Oxalsäurelösung und nachfolgendes langsames Übersättigen mit Ammoniak in kochender Lösung ausgefällt. Zur

---

[1] Ich will gleich hier bemerken, dass ich zu meinen Versuchen stets feinst gepulverten, also von Rindenstücken möglichst befreiten Gummi benützt habe. Ausserdem sind *alle* quantitativen Bestimmungen mit bei 98°—100° getrocknetem Gummi ausgeführt worden, um genauere Resultate zu erzielen.

Vervollständigung der Fällung gab ich noch heisse Ammonoxalatlösung im Überschuss zu und liess nun vier Stunden stehen. Der nach dieser Zeit völlig abgesetzte Niederschlag wurde von der überstehenden Flüssigkeit abgetrennt, auf dem Filter mit verdünnter 1 %iger Ammonoxalatlösung ausgewaschen, nass verbrannt und nach durch mehrfaches Glühen erlangter Gewichtskonstanz als Ca O gewogen.

Zur Bestimmung des Magnesiums wurden das Filtrat vom Calciumoxalat nebst dessen Waschwässer eingedampft, durch Glühen von den Ammoniumsalzen befreit, der in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommene Rückstand filtriert und in dieser mit Wasser verdünnten Flüssigkeit das Magnesium nach der Methode von H. Neubauer (25) als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht.

Ich erhielt so für Acacia pycnantha folgende Resultate :

I. 2,6563 g Gummi gaben 0,00889 g Ca O = 0,00635 Ca = 0,24 %

II. 3,4720 g Gummi gaben 0,01439 g Ca O = 0,0103 Ca = 0,30 %

III. 2,7222 g Gummi gaben 0,01139 g Ca O = 0,0081 Ca = 0,30 %

d. h. im Mittel also ein **Calciumgehalt** von **0,28** %.

I. 3,4720 g Gummi ergaben 0,0212 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0046 Magnesium = 0,132 %

II. 2,7222 g Gummi ergaben 0,0147 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0031 Magnesium = 0,114 %

oder im Durchschnitt **0,123** % **Magnesium.**

Löslichkeitsverhältnisse.

Das Gummi von Acacia pycnantha löst sich leicht und schnell in Wasser auf. Den unbedeutenden unlöslichen Anteil desselben ermittelte ich quantitativ so, dass ein bestimmtes Quantum Urgummi[1] in 20 cm³ Wasser in verschlossenem Gefäss aufgelöst, nach dem Filtrieren das Filter sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wurde und dann Filtrat plus Waschwasser in gewogener Schale eingetrocknet und bei 98°—100° zur Gewichtskonstanz gebracht wurden.

I. 0,5126 g Urgummi erlitten einen Verlust von 0,0726 g = 14,16 %, d. h. nach Abzug der Feuchtigkeitsmenge = 0,61 % Unlösliches;

II. 0,6935 g Urgummi erlitten einen Verlust von 0,099 g = 14,27 %, d. h. nach Abzug der Feuchtigkeitsmenge = 0,72 % Unlösliches;

III. 0,6714 g Urgummi erlitten dabei einen Verlust von 0,0949 g = 14,13 %, d. h. nach Abzug der Feuchtigkeitsmenge 0,58 % Unlösliches;

d. h. im Mittel **0,64** % unlösliche Bestandteile.

Gegen Essigsäure verhält sich das Gummi je nach der Konzentration verschieden. In 30 %iger Säure löst es sich langsam und bis auf einen kleinen Rest, der zumeist aus Rindenpartikelchen besteht, völlig auf. In 60 %iger Säure geht die Auflösung sehr schnell von statten. Eisessig vermag dagegen nur sehr wenig aufzunehmen. 2 g Urgummi wurden mit 20 cm³ Eisessig 24 Stunden unter häufigen Um-

---

[1] Als Urgummi bezeichne ich den durch Pulvern und Absieben von Rindenstücken befreiten ursprünglichen, nicht getrockneten Gummi.

schütteln in Berührung gelassen. Der nach Verlauf dieser Zeit sorgfältig abfiltrierte Eisessig, plus dem zum Auswaschen benützten, hinterliess nach dem Verdampfen auf einem gewogenen Urglase 0,0309 g Rückstand, d. h 1,545 % des Urgummis. Das Verhalten des Gummis gegen Weingeist wurde auf folgende Weise geprüft: Feingepulvertes Urgummi wurde mit der zehnfachen Menge Spiritus von bestimmter Konzentration 24 Stunden in Berührung gelassen, abfiltriert, das Filter mit Spiritus derselben Konzentration ausgewaschen und das Filtrat plus dem Waschspiritus auf gewogenem Urglase verdunstet.

Ich fand so, dass 96 %iger (Vol.) Spiritus 0,245 % aus dem Urgummi aufnimmt, 60 %iger (Vol.) Weingeist vermag schon 51,9 % und 30 %iger (Vol.) 83,23 % aufzulösen.

Schleim.

Die Auflösung des Gummis in Wasser im Verhältnis von 1 : 2 ist dunkel gefärbt und wird durch Eisenchlorid und Boraxlösung verdickt. In der Eisenchloridlösung erzeugt der Schleim einen flokkigen Niederschlag. Mit Bleiessig ist dieser Schleim unter Entstehung einer nur geringen Trübung in allen Verhältnissen mischbar. Durch Kochen mit Natronlauge auf dem Dampfbade nimmt die Gummilösung nach einigen Minuten eine schöne, dunkelgrüne Färbung an.

Eine 10 %ige Lösung des Gummis zeigt gegen nachstehende Reagentien folgendes Verhalten:

Blaues Lackmuspapier wird stark gerötet.

Alkalische Kupfersulfatlösung erfährt beim Kochen eine schwache Reduktion.

Bleiacetatlösung verursacht keine Fällung, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak.

Silbernitratlösung wird weder in der Kälte noch in der Wärme verändert.

Mit Phenylhydrazin nach der Vorschrift von Fischer (26) behandelt, entsteht in dem Schleim weder in der Kälte noch in der Wärme ein Niederschlag. Hierdurch ist die Gegenwart einer freien Aldehydgruppe in dem Gummi ausgeschlossen. Ammonsulfat in gesättigter Lösung gibt selbst mit ganz konzentrierter Gummilösung keinen Niederschlag.

Nessler's Reagens verursacht in einem 20%igen Schleime in kurzer Zeit die Entstehung einer grauen Fällung. Dieselbe entsteht beim Erhitzen sofort. Dieses Verhalten ist nach Rosenthaler (27) auf die Gegenwart der Kohlehydrate zurückzuführen.

2—3 cm^3 einer 20%igen Gummilösung mit etwas Vanillin und ca. 5 cm^3 starker Salzsäure versetzt, blieben selbst nach längerem Stehen unverändert. Eine violette Färbung des Gemisches würde auf die Gegenwart von Tryptophanhaltigen Gruppen resp. Eiweiss hingedeutet haben (Rosenthaler, 28). Wir werden sehen, dass diese Reaktion bei dem noch zu besprechenden Gummi von Melia Azadirachta sehr intensiv auftrat.

Millons Reagens verursacht schon in der Kälte eine rosarote Färbung dieser Lösung, die beim Erwärmen dunkler wird. Die Biuret-Reaktion tritt mit


LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

dem Schleim nicht ein, ebensowenig die Salpetersäureprobe auf Eiweiss.

Spezifische Drehung.

Bestimmt man zur Beobachtung der spezifischen Drehung die Konzentration der Gummilösung aus der abgewogenen Menge Gummi und Wasser, so erhält man nicht zu vernachlässigende Fehler dadurch, dass das Gummi je nach den Stücken einen etwas abweichenden Prozentsatz Wasser enthält und dass ferner das Gummi in Wasser nie völlig löslich ist. Zur Umgehung dieser Fehlerquellen benütze ich stets folgende Methode :

Urgummi [1] wird in seiner zehnfachen Menge Wasser aufgelöst, von dieser filtrierten Lösung ein genau gewogener Teil zur Trockene verdampft und der Rückstand bei 98°—100° im Trockenschrank zur Gewichtskonstanz gebracht. Aus dem Gewicht der verdampften Lösung und demjenigen des Rückstandes lässt sich nun der Prozentgehalt (= p) d. h. die Anzahl Gramm Gummi in 100,0 g Lösung berechnen. In vorliegendem Falle gestaltet sich also die Berechnung wie folgt :

6,9882 g Urgummi wurden in 70 cm^3 Wasser gelöst und filtriert.

19,5456 g des Filtrates hinterliessen nach dem Eindampfen und Trocknen 1,5635 g Rückstand. p also = 7,9992.

---

[1] Da fast jedes Gummi Spuren von freiem Zucker enthält, welcher die Beobachtung der Drehung beeinflussen kann, so koche ich das zu untersuchende Gummi stets zuvor mit Weingeist aus.

Da diese Lösung im 1dm Rohr bei filtriertem Natriumlicht im Polarimeter die Polarisationsebene um 1,60° nach links drehte, so ergab sich daraus bei einem spezifischen Gewicht d = 1,0325 eine spezifische Drehung von :

$$\alpha_D = \frac{100 \times 1,60^{\circ}}{1 \times 7,9992 \times 1,0325} = -19,39^{\circ}$$ [1].

Enzym.

Es schien mir von einigem Interesse in dem Gummi von Acacia pycnantha auf das von Wiesner (29), Bertrand (30), Bourquelot (31) u. a. in vielen Gummiarten aufgefundene Ferment zu fahnden. Eine 10 %ige Lösung des Gummis gab mit einigen Tropfen einer 2 %igen weingeistigen Guajakonsäurelösung fast sofort die für die Oxydasen charakteristische dunkelblaue Färbung. Auch die von Bourquelot (31) angeführten Unverträglichkeiten des arabischen Gummis mit verschiedenen Arzneimitteln liessen sich hier feststellen. So erfolgte in einer 1 %igen Karbolsäurelösung langsam Rotfärbung und nach einiger Zeit leichte Schwärzung. Eine kaltgesättigte Lösung von α-Naphtol wurde schnell violett gefärbt und bald entstand ein schmutzigblauer Niederschlag. Eine 1 %ige Guajakollösung nahm in Kontakt mit dem Gummischleim schnell eine rotorange Färbung an und liess eine granatrote Fällung absetzen. In einer kaltgesättigten Eugenollösung und in einer 1 %igen Vanillinlösung

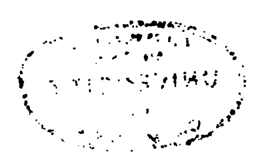
[1] Formel nach H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen. Braunschweig 1898.

fand unter dem Einfluss des Gummis die Bildung eines weissen Niederschlages statt. Eine 1 %ige Morphinlösung wurde bald unter Abscheidung kleiner Kriställchen von Oxymorphin getrübt.

Aloïn reagierte selbst nach tagelanger Einwirkung der Gummilösung nicht, während eine Iso-Barbaloïnlösung sich schnell himbeerrot färbte unter gleichzeitiger Abscheidung kleiner Flocken. Pyrogallollösung wurde rasch dunkelgelb und nach einiger Zeit hatte sich ein braunroter Niederschlag von Purpurogallin abgesetzt.

Arabinsäure. Wie ich schon in der Einleitung angegeben habe, gibt es zur Darstellung des organischen Bestandteiles des Gummis, der sog. Arabinsäure, hauptsächlich zwei Methoden, die Dialyse und das wiederholte Fällen mit Weingeist aus angesäuerter wässriger Lösung. Letzteres Verfahren ist sehr umständlich, da man genötigt ist, die Fällungen 35—40 Mal zu wiederholen, um zu einem völlig aschefreien Präparate zu gelangen. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die folgende, von mir stets benützte, Verbesserung der Fällungsmethode in Anwendung bringt.

Ich löse 40,0 g Gummi in 100,0 g Wasser auf, setze Spiritus bis zur beginnenden Trübung zu und filtriere. Zum Filtrate gebe ich 5 cm^3 verdünnter Schwefelsäure zu und lasse das Gemisch eine Stunde lang stehen. Das sich bildende Calcium- resp. Magnesiumsulfat fällt zum grössten Teile aus, da deren Löslichkeit in Wasser durch den Gehalt der Lösung an Weingeist beträchtlich vermindert wird. Ich



filtriere vom Niederschlage ab und fälle das in dem Filtrate enthaltende Gummi durch Eingiessen unter stetem Umrühren in viel Alkohol. Der flockige Niederschlag wird auf dem Filter solange mit Spiritus ausgewaschen, bis dass die ablaufende Flüssigkeit keine Spur einer Schwefelsäurereaktion mehr gibt und dann über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

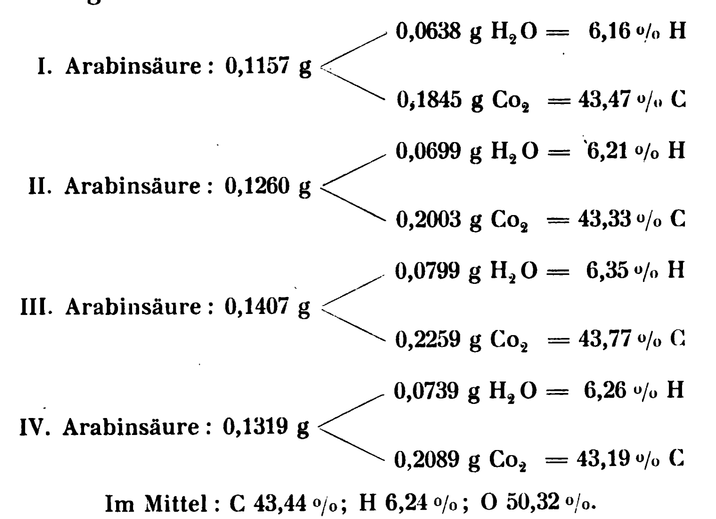
Dieses Trocknen d. h. das völlige Befreien von Spiritus vor der zwecks erneuter Fällung vorzunehmenden Wiederauflösung des Gummis in Wasser, empfiehlt sich sehr, da man bei Alkoholgehalt des Gummis nur trübe, schwer zu filtrierende Lösungen erhält. Das aus der ersten Fällung erhaltene Gummi löse ich in der sechs- bis siebenfachen Menge Wasser, gebe 2—3 cm^3 HCl zu und fälle wie oben durch langsames Eingiessen in Alkohol. Die gut ausgewaschene und getrocknete zweite Fällung wird ebenfalls wieder in Wasser gelöst und unter Salzsäurezusatz durch Weingeist gefällt. Ich wiederhole dieses Verfahren so lange, bis dass die Gummilösung ohne Salzsäurezusatz durch Spiritus nicht mehr gefällt wird, was nach zehn bis zwölf Fällungen in der Regel der Fall ist. Die klare Mischung mit Weingeist ist ein Reinheitskriterium für Arabinsäurelösung. Die auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure erhaltene letzte Fällung wird nach gehörigem Auswaschen mit absolutem Alkohol, mit Aether nachgewaschen und dann über Schwefelsäure in Vakuum getrocknet.

Die aus dem Gummi von Acacia pycnantha er-


LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

haltene Arabinsäure bildet ein leichtes, schneeweisses Pulver, welches nur noch minimale Spuren Asche enthält. Seine wässrige Lösung reagiert stark sauer. Nach dem Trocknen im Trockenschranke bei 98°—100° bis zur Gewichtskonstanz quillt das Pulver in Wasser nur noch gallertartig auf. Die Arabinsäure ist also in ihre unlösliche Form, die Metarabinsäure, übergegangen. Auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Natronlauge geht dieselbe aber wieder glatt in Lösung unter Rückbildung von löslicher Arabinsäure resp. deren Na-salz.

Obwohl die Analyse dieses Körpers aus weiter oben angegebenen Gründen keinen grossen Wert besitzt, so habe ich dennoch die vorliegende Arabinsäure verbrannt. Die Verbrennungen wurden im Dennstett'schen Apparat vorgenommen und führten zu folgenden Resultaten :



I. Arabinsäure : 0,1157 g < 0,0638 g H_2O = 6,16 % H; 0,1845 g Co_2 = 43,47 % C

II. Arabinsäure : 0,1260 g < 0,0699 g H_2O = 6,21 % H; 0,2003 g Co_2 = 43,33 % C

III. Arabinsäure : 0,1407 g < 0,0799 g H_2O = 6,35 % H; 0,2259 g Co_2 = 43,77 % C

IV. Arabinsäure : 0,1319 g < 0,0739 g H_2O = 6,26 % H; 0,2089 g Co_2 = 43,19 % C

Im Mittel : C 43,44 %; H 6,24 %; O 50,32 %.

Zum Auffangen der aus dem Stickstoff der Gummi bei der Verbrennung entstehenden Stickoxyde hatte ich den vorderen Teil der Verbrennungsröhre mit drei bleidioxydhaltigen Schiffchen beschickt.

Stickstoffbestimmung

Den Stickstoffgehalt der Arabinsäure bestimmte ich im Dennstett'schen Apparat nach der Methode von Dumas, wobei ich den Stickstoff im Schiff'schen Azotometer über 50%iger Kalilauge auffing. Die Berechnung erfolgte nach der im Lehrbuch von Hans Meyer (32) angegebenen Formel und Tabelle.

I. 0,0907 g Arabinsäure ergaben 1,1 cm^3 Stickstoff bei 753 mm und 18° = 1,41 % N.
II. 0,1665 g Arabinsäure ergaben 1,6 cm^3 Stickstoff bei 752 mm und 16° = 1,12 % N.
III. 0,1068 g Arabinsäure ergaben 1,3 cm^3 Stickstoff bei 750 mm und 16,5° = 1,41 % N.

Im Mittel: **1,31** % **N.**

Für den ungereinigten, getrockneten Gummi waren die auf dieselbe Art und Weise gefundenen Werte:

I. 0,6608 g Gummi ergaben 13,1 cm^3 Stickstoff bei 763 mm und 16° = 2,35 % N.
II. 0,6291 g Gummi ergaben 11,1 cm^3 Stickstoff bei 749 mm und 16° = 2,05 % N.
III. 0,6393 g Gummi ergaben 11,9 cm^3 Stickstoff bei 755 mm und 16° = 2,18 % N.

Im Mittel: **2,19** % **N.**

Durch das Reinigungsverfahren ist, wie ersichtlich, der Stickstoffgehalt ganz erheblich gesunken. Diese Tatsache lässt die Vermutung zu, dass die stickstoffhaltige Verbindung, zum Teil wenigstens, nur mechanisch an die Arabinsäure gebunden ist.

Qualitativ habe ich den Stickstoff vermittels der Tschirch'schen Pyrrolprobe und der Lassaigne'schen

Methode, aber unter Anwendung von Kalium, nachgewiesen. Mit Natrium blieb die Reaktion aus.

Acetylderivat

Schützenberger und Naudin (33) hatten seiner Zeit das Tetra- resp. Hexaacetylderivat der Arabinsäure dargestellt, indem sie zur Bildung des ersteren arabisches Gummi mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid auf 150°, zur Darstellung des letzteren Gummi mit überschüssigem Anhydrid auf 180° erhitzten. Auf Grund ihrer Untersuchungen gaben sie diesen Verbindungen die Formeln

$C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$ resp. $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$.

Dieselben stellten amorphe, in Wasser unlösliche Pulver dar, welche bei der Verseifung mit Alkalien wieder lösliches Gummi ergaben.

Nach Votocêk und Sebor (34) sind letztere Angaben unzutreffend. Diese Forscher erhielten in diesem Falle nicht wieder das ursprüngliche Gummi zurück, sondern einen vorwiegend Arabangruppen enthaltenden Körper vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -110°$ bis 123°.

Meine Absicht bei der Darstellung eines Acetylderivates aus dem Gummi von Acacia pycnantha war vermittels desselben eine Molekulargewichtsbestimmung für die Arabinsäure selbst auszuführen. Dieser Versuch misslang aber völlig. Die nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode im Beckmann'schen Apparat ausgeführten Bestimmungen ergaben so von einander abweichende Resultate, dass ich von einer Veröffentlichung derselben Abstand nehmen muss.

Dagegen mögen hier die an der Acetylverbindung selbst gemachten Untersuchungen Erwähnung finden.

5,0 g trockenes Gummi, das durch mehrmaliges Fällen der filtrierten wässrigen Lösung mit Alkohol gereinigt worden war, vermischte ich mit 20,0 g Essigsäureanhydrid und 5,0 g frisch geschmolzenem Natriumacetat und erhitzte das Gemisch vier Stunden lang im Glyzerinbade bei 110°—120° am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten extrahierte ich die erhaltene feste Masse mit einer Anschüttelung von Chloroform und Wasser zu gleichen Teilen. Nach einigem Stehen im Scheidetrichter liess ich die Chloroformschicht ab, schüttelte dieselbe zunächst zur Entfernung der Essigsäure drei Mal mit 1 %iger Sodalösung, sodann bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser aus. Die solchermassen gereinigte Chloroformschicht entwässerte ich mit trockenem Natriumsulfat und dampfte sie nach Filtration im Vakuum zur Trockene ein. Als Rückstand hinterblieben ca. 6,0 g eines schwach gelblichgefärbten amorphen Pulvers. Dasselbe hinterliess beim Veraschen im Platintiegel keinerlei Rückstand. Dagegen gab es deutlich die Pyrrolprobe auf Stickstoff.

Das Acetylderivat löste sich leicht in Chloroform und Eisessig, gut in Essigäther, in Wasser und Äther gar nicht.

Den qualitativen Nachweis des Acetyls in der Substanz führte ich, indem ich dieselbe nach der Verseifung durch Kalilauge mit Phosphorsäure übersättigte und mittels Wasserdampf die Essigsäure übertrieb. Die eine Hälfte des Destillates neutralisierte ich mit frisch gefälltem Silberoxyd, konzentrierte sie und stellte aus dem kristallisierten Silbersalz, Alkohol

und konzentrierter Schwefelsäure den am Geruch leicht zu erkennenden Essigäther her. Die andere Hälfte, die ich genau mit Kalilauge absättigte, gab konzentriert mit Eisenchloridlösung die für die Acetate charakteristische Rotfärbung. Ganz eingetrocknet und mit Arsenigsäureanhydrid geglüht, entwickeltesie den charakteristischen Kakodylgeruch.

Zur quantitativen Bestimmung der Acetylgruppen konnte ich von der speziell von Benedikt-Ulzer (35) empfohlenen direkten Methode keinen Gebrauch machen. Nach derselben wird die Substanz mit titrierter Kalilauge verseift und mit ebenfalls titrierter Säure das unbenützte Kali zurückermittelt.

In vorliegendem Falle würde ein Teil des zugegebenen Kalis mit dem bei der Verseifung zurückgebildeten Gummi in Verbindung treten und sich so der Berechnung entziehen.

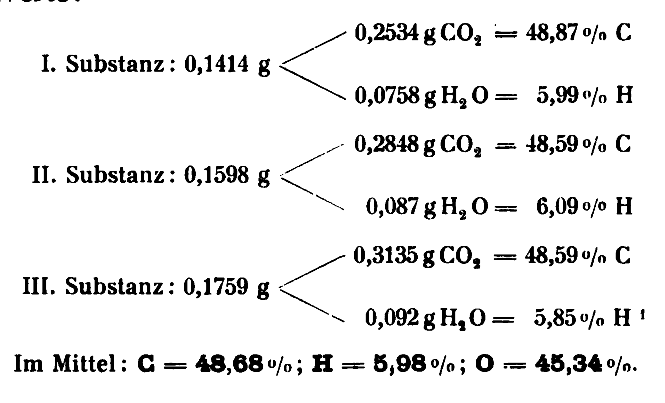
Gerade die leichte Bildung dieser Kaliumverbindung einerseits und die Unlöslichkeit derselben in absolutem Alkohol andererseits führten mich zur Anwendung der quantitativen Acetylbestimmung nach Wislicenus (36).

Ca. 0,5 g Substanz wurde mit 20 cm^3 $^1/_2$ N. Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt, das überschüssige Kali mit Kohlendioxyd neutralisiert und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde in der Kälte mit absolutem Alkohol völlig erschöpft, dieser alkoholische Auszug nach dem Eintrocknen nochmals mit absolutem Weingeist aufgenommen. Von einem

geringen Rückstande durch Filtrieren und Auswaschen des Filters mit absolutem Alkohol getrennt, hinterliess die Flüssigkeit nach dem Verdunsten in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen reines Kaliumacetat, welches vorsichtig geschmolzen und nach dem über konzentrierter Schwefelsäure erfolgten Erkalten rasch zur Wägung gebracht wurde.

I. Aus 0,4589 g Acetylverbindung erhielt ich 0,42 g Kaliumacetat = 0,26 g Essigsäure = 56,66 %
II. Aus 0,3891 g Acetylverbindung erhielt ich 0,36 g Kaliumacetat = 0,22 g Essigsäure = 56,54 %
III. Aus 0,3111 g Acetylverbindung erhielt ich 0,289 g Kaliumacetat = 0,1768 Essigsäure = 56,84 %
Im Mittel: **56,68 % Essigsäure.**

Die Elementaranalyse der Acetylverbindung, im Dennstett'schen Apparate ausgeführt, ergab folgende Werte:



I. Substanz: 0,1414 g < 0,2534 g CO_2 = 48,87 % C; 0,0758 g H_2O = 5,99 % H

II. Substanz: 0,1598 g < 0,2848 g CO_2 = 48,59 % C; 0,087 g H_2O = 6,09 % H

III. Substanz: 0,1759 g < 0,3135 g CO_2 = 48,59 % C; 0,092 g H_2O = 5,85 % H [1]

Im Mittel: **C = 48,68 %; H = 5,98 %; O = 45,34 %.**

---

[1] Da die Acetylverbindung sich als stickstoffhaltig erwies, so beschickte ich auch dieses Mal das vordere Ende der Verbrennungsröhre mit bleidioxydhaltigen Schiffchen.

Die von Schützenberger für das Tetracetat angegebene Formel verlangt:

C = 48,78 %; H = 5,69 %; O = 45,53 %.

Die Stickstoffbestimmungen in dem Acetylderivat haben mir Werte ergeben, die bedeutend höher liegen als diejenigen des Urgummis. Da die erhaltenen Resultate aber beträchtlich von einander differieren, so sehe ich von einer Veröffentlichung derselben ab.

Es scheint aber, dass durch die Acetylierung eine Anreicherung des Stickstoffgehaltes in dem resultierenden Derivat stattfindet. Da ich mich sonst mit keinem Acetylierungsprodukt eines anderen Gummis mehr beschäftigt habe, so bin ich nicht in der Lage über dieses merkwürdige Verhalten Näheres angeben zu können.

Zu bemerken ist noch, dass die Acetylverbindung von Acacia pycnantha ebenso wie der ursprüngliche Gummi die Ebene des polarisierten Lichtes (in Eisessiglösung) nach links ablenkt.

Hydrolyse des Gummis von Acacia pycnantha.

Galaktan-Nachweis und Bestimmung

Bevor ich zur Hydrolyse des Gummis schritt, unterzog ich dasselbe zunächst einer quali- und quantitativen Vorprüfung auf Pentosane resp. Methylpentosane und auf Galactose liefernde Gruppen.

Durch Oxydation in der Wärme mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 erhielt ich aus 5,0 g Gummi reichliche Mengen eines weissen Kristallmehles, welches ich nach dem Auswaschen und Trocknen

als Schleimsäure identifizieren konnte. Sein Schmelzpunkt lag bei 211° und eine mit Ammoniak eingetrocknete Probe desselben gab im trockenen Reagenzglase erhitzt stark pyrrolhaltige Dämpfe, was sich an der kräftigen Rötung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahnes erkennen liess. Die Bildung von Pyrrol beim trockenen Erhitzen ist für schleimsaures Ammonium kennzeichnend (Schwanert 37).

Zur quantitativen Bestimmung des Galaktose- resp. Galaktangehaltes des Gummis wandte ich das von Tollens und Creydt (38) empfohlene Verfahren an.

5,0 g Gummi (genau gewogen) wurden mit 60 cm^3 Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 auf dem Wasserbade unter Umrühren auf $^1/_3$ Volumen eingedampft, nach völligem Erkalten, zur Anregung der Kristallisation, mit 0,5 g trockener Schleimsäure versetzt und 2 bis 3 Tage unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Die nach Verlauf dieser Zeit abfiltrierte, mit der angegebenen Menge Wasser ausgewaschene und bei 98° getrocknete Schleimsäure wurde nach Abzug der zugesetzten Menge Säure auf Galaktan umgerechnet. Dabei entsprechen 77,4 Teile Schleimsäure 100 Teilen Galaktose resp. 90 Teilen Galaktan und 100 Teile Schleimsäure 116,28 Teilen Galaktan.

I. 5,1526 g getrockneten Gummis lieferten 2,5954 g Schleimsäure = 3,0184 g Galaktan = 58,58 % Galaktan

II. 5,100 g getrockneten Gummis lieferten 2,5642 g Schleimsäure = 2,9822 g Galaktan = 58,47 % Galaktan

III. 4,956 g getrockneten Gummis lieferten 2,5052 g Schleimsäure = 2,9135 g Galaktan = 58,79 % Galaktan

Im Mittel = 58,61 % Galaktan.

Pentosan-Nachweis und Bestimmung.

Zur Vorprüfung auf Pentosane und Methylpentosane destillierte ich 3,0 g Gummi mit 12 %iger Salzsäure und stellte mit dem Destillate die nachfolgenden Versuche an:

Dasselbe färbte Anilinacetatpapier intensiv rot. Einige cm³ der Flüssigkeit färbten sich beim Erhitzen mit gleichen Teilen rauchender Salzsäure und etwas Phloroglucin schön kirschrot. Einige Tropfen des Destillates verursachten in 5 cm³ aufgekochtem Bial'schen (39) Reagens sofort eine grünflockige Abscheidung, die abfiltriert, in Amylalkohol gelöst und im Spektroskop geprüft zwischen C und D den für die Pentosen charakteristischen Absorptionsstreifen zeigte.

Auch der Rosenthaler'sche (40) Nachweis der Pentosen mittels Resorcin trat schön ein. Gleiche Teile Destillates und rauchender Salzsäure wurden mit wenig Resorcin versetzt. Es trat sogleich zwischen C und D ein deutlicher Absorptionsstreifen auf.

Durch diese Reaktionen war also die Gegenwart von Pentosen in dem Gummi erwiesen. Es blieb nur noch übrig auf etwaiges Vorhandensein von Methylpentosen zu fahnden. Zu diesem Zwecke wurden nach Widsœ und Tollens (41) 5 cm³ des Destillates mit 5 cm³ rauchender Salzsäure langsam auf 100° erhitzt. Es trat hierbei im Spektroskop sehr deutlich der für die Methylpentosen charakteristische Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau auf. Nach einiger Zeit breitete sich derselbe gegen das Violette aus und verdunkelte bald die ganze rechte Seite des Spektrums.

Methoden zur quantitativen Bestimmung der Pentosane sind von Tollens und seinen Schülern ausgearbeitet worden. Sie beruhen auf der Wägung des bei der Zersetzung von Pentosanen mit Mineralsäuren, am besten mit 12 %iger Salzsäure, auftretenden Furfurols als Verbindung und zwar am zweckmässigsten als Furfurolphloroglucid. Dieses lässt sich vermittels einer von Kröber (42) aufgestellten Tabelle leicht in Pentosen resp. Pentosane umrechnen. Die Ausführung der Destillation nebst den genauen Vorschriften und der Kröber'schen Tabelle befindet sich ausführlich in Ed. von Lippmann's Chemie der Zuckerarten.

I. 1,1197 g Gummi[1] gaben 0,2257 g Phloroglucid = 0,205 g Pentosan = 18,13 %
II. 0,9852 g Gummi gaben 0,1986 g Phloroglucid = 0,180 g Pentosan = 18,11 %
III. 0,6831 g Gummi gaben 0,1340 g Phloroglucid = 0,123 g Pentosan = 17,99 %

Im Mittel : 18,08 %.

Diese Zahl bezieht sich aber auf ein Gemisch von Furfurolphloroglucid und von aus dem Methylpentosan herstammendem Methylfurfurolphloroglucid.

Zur Trennung der beiden Phloroglucide haben W. B. Elleth und B. Tollens (43) ein Mittel in der Unlöslichkeit des Furfurolphloroglucides und der Löslichkeit des Methylfurfurolphloroglucides in Alkohol ausfindig gemacht.

[1] Derselbe war durch dreimaliges Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol gereinigt und sodann getrocknet worden.


LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Nach den Angaben dieser Autoren behandelte ich eine genau gewogene Quantität trockenen Phloroglucidgemisches im Erlenmeyer-Kölbchen mit je 20 cm³ Alkohol (96 %) sechsmal 10 Minuten lang bei 60°, filtrierte über ein gewogenes Filterchen, spülte zuletzt alles Phloroglucid auf das Filter, wusch dieses mit Alkohol völlig aus und trocknete sodann vier Stunden bei 98°—100°.

I. 0,7424 g Phloroglucidgemisch hinterliessen 0,6924 g Rückstand, demnach in Alkohol gelöst 0,05 = 6,73 %

II. 0,7104 g Phloroglucidgemisch hinterliessen 0,6623 g Rückstand, demnach in Alkohol gelöst 0,048 = 6,77 %

Im Mittel in Alkohol löslich : 6,75 %.

Die oben angegebenen Werte sind also folgendermassen umzurechnen :

Ad I. Erhalten 0,2257 g Phloroglucidgemisch	= 0,2105 g Furfurolphloroglucid = 0,1912 g Pentosan = 17,08 % = 0,0152 g in Alkohol löslich [1] = 0,03097 g Methylpentosan = 2,76 %
Ad II. Erhalten 0,1986 g Phloroglucidgemisch	= 0,1852 g Furfurolphloroglucid = 0,1682 g Pentosan = 17,07 % = 0,0134 g Methylfurfurolphloroglucid=0,0285g Methylpentosan = 2,89 %
Ad III. Erhalten 0,1340 g Phloroglucidgemisch	= 0,1250 g Furfurolphloroglucid = 0,1147 g Pentosan = 16,79 % = 0,009 g Methylfurfurolphloroglucid=0,0213g Methylpentosan = 3,12 %

Im Mittel : **Pentosan 16,98 %**
Methylpentosan 2,92 %.

---

[1] Ich habe den in Alkohol löslichen Anteil als Methylpentosan nach der Tabelle von W. B. Elleth (43) berechnet, obwohl vielleicht ein Teil desselben bloss aus in Alkohol löslichen Zersetzungsprodukten des Furfurolphloroglucides bestand.

Hydrolyse.

Zur Hydrolyse verwandte ich 300,0 g feinstgepulverten Gummis, denen ich nach Auflösung in 2250 cm^3 Wasser 180,0 g konzentrierte Schwefelsäure zusetzte. Es sind dies die von Hauers (44) als zweckmässigst befundenen Gewichtsverhältnisse zur Schwefelsäure-Hydrolyse der Gummiarten.

Dieses Gemisch wurde nun 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dieser Zeit dünnflüssig gewordene, beim Schütteln nicht mehr aufschäumende Flüssigkeit wurde zur Neutralisation der angewandten Schwefelsäure mit in Wasser feinst aufgeschlämmtem Baryumkarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion auf Lackmuspapier versetzt, wobei ich statt der berechneten Menge von ca. 360,0 g ungefähr 450,0 g benötigte. Das ziemlich baryumhaltige Filtrat wurde im Vakuum konzentriert und durch vorsichtigen Schwefelsäurezusatz bis auf Spuren vom Baryum befreit. Die erhaltene vom nicht unbedeutenden Baryumsulfat abgetrennte Flüssigkeit, die keine Spur Schwefelsäure enthielt, reagierte auf Lackmuspapier stark sauer. Es müssen sich also bei der Hydrolyse diesem ganzen Verhalten nach nicht unbedeutende Mengen organischer Säuren gebildet haben, womit auch zum Teil der zur Neutralisation benötigte grosse Ueberschuss an Baryumkarbonat in Beziehung stehen dürfte.

Die im Vakuum eingedampfte Siruplösung wurde durch mehrmaliges Behandeln mit Weingeist von gummiartigen Nebenprodukten, die sich in diesem Lösungsmittel nicht lösen, befreit.

Der zuletzt erhaltene, alkoholische Auszug war nach dem Einengen zur Sirupkonsistenz von goldgelber Farbe und zeigte im Polarimeter untersucht starke Rechtsdrehung. Es ist dies das Verhalten aller Gummi, sowohl der rechts- wie der linksdrehenden, nach der Hydrolyse (Herzfeld 45, Guichard 46).

Nach kurzer Zeit stellte sich in dem Sirup von selbst Kristallisation ein und bald war die ganze Masse erstarrt. Durch Behandeln mit verdünntem Weingeist befreite ich daraus ein etwas gelblich gefärbtes Kristallmehl, welches ich nach zweimaliger Umkristallisation aus verdünntem Methylalkohol rein weiss erhielt. Der Schmelzpunkt des Pulvers lag bei 168°. Eine Probe desselben in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit 2 Tropfen weingeistiger α-Naphtollösung versetzt, gab mit konzentrierter Schwefelsäure die für die Kohlehydrate charakteristische Violettfärbung.

2,5436 g dieses Zuckers wurden in 26,0618 g Wasser gelöst und das Verhalten dieser Lösung im Polarimeter im 2 dm-Rohr geprüft. Die beobachtete Anfangsdrehung betrug + 21,45°, die Enddrehung + 15,05°.

Da p = 8,892, d = 1,0385, so folgt:

$$\alpha_D = \frac{100 \times 15{,}05^\circ}{2 \times 8{,}892 \times 1{,}0385} = + 81{,}49^\circ.$$

Diese Drehung stimmt mit derjenigen der d-Galaktose gut überein. Weiter wies ich die Identität dieses Zuckers nach, indem ich eine Probe

desselben mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 in der Wärme oxydierte und das entstandene Oxydationsprodukt durch den bei 212° liegenden Schmelzpunkt und die Pyrrolprobe als Schleimsäure identifizierte.

Der von der Galaktose befreite Sirup zeigte trotz Impfung mit Arabinose und Xylose keine Neigung zur Kristallisation. Ich entschloss mich deshalb die von Ruff (47) empfohlene Methode zur Erkennung beider Zucker vermittels Benzylphenylhydrazin in Anwendung zu bringen.

Zu diesem Zwecke löste ich 50,0 g Sirup in 250,0 g 75 %igem Weingeist auf, versetzte ihn mit der ungefähr berechneten Menge Benzylphenylhydrazin und liess das Gemisch unter häufigem Umschütteln 4 bis 5 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit war die ganze Flüssigkeit mit einer reichlichen Menge gelblicher Kristalle erfüllt. Ich sog dieselben ab und reinigte sie durch dreimaliges Umkristallisieren aus 75 %igem Weingeist.

Der Sm. P. der gereinigten Kristalle lag bei 172,5° und stimmt also mit dem von Ruff für das Hydrazon der l-Arabinose angegebenen gut überein. Um aus diesem Hydrazon den Zucker zu regenerieren, zerlegte ich dasselbe mit dem doppelten Gewicht Formaldehydlösung (40 %) durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade. In der durch Ausäthern vom Formaldehydhydrazon befreiten, wiederholt eingedampften und wieder mit Wasser und zuletzt mit starkem Alkohol aufgenommenen zur Sirupkonsistenz eingeengten

Flüssigkeit trat von selbst Kristallisation ein, die sich bald über die ganze Menge erstreckte.

Die mit verdünntem Weingeist aus der Masse isolierten Kristalle zeigten die allgemeinen Kohlehydratreaktionen und schmolzen bei 153°, nach vorangegangener Erweichung bei 151°. Eine von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogene l-Arabinose zeigte genau dieselben Schmelzpunktsverhältnisse.

2,5276 g Zucker in 27,0285 g Wasser gelöst ergaben im Polarimeter im 2 dm-Rohr eine Anfangsdrehung von + 20,75° und eine Enddrehung von + 18,55°. Da p = 8,552, d = 1,0375 so folgt:

$$\alpha_D = \frac{100 \times 18{,}55^0}{2 \times 8{,}552 \times 1{,}0375} = + 104{,}53^0.$$

Diese Drehung entspricht derjenigen der l-Arabinose. Zur Bestätigung dieses Resultates stellte ich aus diesem Zucker das Phenylosazon dar, indem ich 1,0 g Zucker in 5 cm³ Wasser auflöste und mit einer Lösung von 2,0 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 3,0 g Natriumacetat in 15 cm³ Wasser ca. eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmte. Das ausgefallene Osazon zeigte nach mehrmaliger Umkristallisation aus heissem Wasser und zuletzt aus Aceton einen bei 160° liegenden Schmelzpunkt. Derselbe Sm. P. kommt auch dem Xylose-Phenyl-Osazon zu. Das Resultat der Drehungsbestimmung schloss aber im vorliegenden Falle letzteren Zucker aus.

Aus dem Filtrate des Arabinose-Benzylphenylhydrazones erhielt ich auf Zusatz von viel Wasser eine geringe Abscheidung von klebriger Konsistenz.

Da nach den Angaben Hauers (44) das Xylose-Benzylphenylhydrazon selten fest und kristallisiert erhalten wird, wenn man es nicht aus dem reinen Zucker herstellt, so unterliess ich jeden Reinigungsversuch dieser schmierigen Substanz und zersetzte sie sofort mit Formaldehyd. Die auf gewohnter Weise erhaltene, geringe Sirupmenge zeigte mit Xylose geimpft keine Kristallisation.

Um mir über das Vorhandensein resp. Fehlen der Xylose völlige Gewissheit zu verschaffen, unterwarf ich eine zweite Portion Gummi der Hydrolyse, aber dieses Mal unter Zuhilfenahme von verdünnter Salzsäure. Ich wählte die Mengenverhältnisse wiederum nach Hauers.

200,0 g feingepulverten Gummis löste ich in 1460,0 g Wasser auf und versetzte die Lösung mit 160,0 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19.

Nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade neutralisierte ich die in der Flüssigkeit enthaltene Salzsäure nach dem Erkalten mit der berechneten Menge von ca. 260,0 g Bleikarbonat. Das vom ausgefallenen Bleichlorid durch mehrmaliges Dekantieren befreite Liquidum wurde unter Zusatz von etwas Calciumkarbonat (zum völligen Abstumpfen der Säure) im Vakuum zur Sirupdicke eingeengt. Durch dreifaches Behandeln dieses Sirups mit starkem Alkohol wurden die Reste Bleichlorid und die gummiartigen Nebenprodukte aus demselben entfernt und nach dem Eindampfen des alkoholischen Auszuges hinterblieb ein dunkelgefärbtes Extrakt. Nach kurzer Zeit kristallisierte aus demselben wieder

Galaktose aus. Den von diesem Zucker abgetrennten Sirup unterwarf ich der Behandlung mit Benzylphenylhydrazin in oben angegebener Weise. Aus der aus dem Filtrate des Arabinosehydrazones durch grossen Wasserzusatz erhaltenen Schmiere liess sich auch dieses Mal nach der Formaldehydzersetzung keine Xylose erhalten.

Das von den mit Wasser gefällten Schmieren befreite Filtrat des Arabinosehydrazones dampfte ich ein, reinigte es durch mehrmaliges Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser von Hydrazon- resp. Hydrazinrückständen und unterwarf eine kleine Menge des Sirups der Destillation mit 12%iger Salzsäure. Das Destillat zu gleichen Teilen mit starker Salzsäure langsam auf 100° erhitzt, zeigte im Spektroskop zwischen Grün und Blau das charakteristische Methylpentosenband. Die geringen Quantitäten des mir zur Verfügung stehenden Materials, ferner der Mangel an geeigneten Methoden gestatteten mir keine weitere Untersuchung der hier vorliegenden Methylpentose.

Um auf etwa in dem Hydrolysesirup vorhandene Glykose oder Laevulose zu prüfen, stellte ich die Gährungsprobe an. Die Anordnung des Versuches war folgende.

Vier Gährgläschen nach Einhorn wurden der Reihe nach mit nachstehenden Lösungen und etwas Hefe versehen.

I. Mit destilliertem Wasser zur Kontrolle auf Selbstgährung der Hefe.

II. Mit einer 5%igen Auflösung des Hydrolysesirups in Wasser.

III. Mit der Lösung Nr. II unter Zusatz von 1 % Dextrose und
VI. Mit der Lösung Nr. II unter Zusatz von 1 % Laevulose.

Nach eintägigem Stehen an einem mässig warmen Orte konnte ich folgende Beobachtung machen:

Nr. I zeigte keine Spur von Gährung, Nr. II hatte einige kleine CO_2-Bläschen entwickelt, während Nr. III stark und Nr. IV sehr stark in Gährung geraten waren. Demzufolge schien die Anwesenheit von Dextrose und Laevulose in dem Hydrolysesirup so ziemlich ausgeschlossen.

Bei der Ausführung der Ruff'schen Methode ist mir folgendes aufgefallen:

Die bei den Umkristallisationen des Arabinose-Benzylphenylhydrazones erhaltenen alkoholischen Waschwässer gaben auf Zusatz von viel Wasser nach längerem Stehen geringe Mengen einer kristallinischen Abscheidung. Durch dreimaliges Reinigen aus 75%igem Alkohol kristallisierte dieselbe in glänzenden, gelblichen Nadeln, die in Äther sich leicht und völlig auflösten. Ihr Schmelzpunkt lag nach öfterem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist bei 108°. Das Xylose-Benzylphenylhydrazon schmilzt bei 99° und ist ebenfalls in Äther löslich.

Denselben Körper erhielt ich auch durch direktes Ausziehen des frischgefällten und getrockneten Arabinose-benzylphenylhydrazones mit Äther, Entwässern des Ätherauszuges mit getrocknetem Natriumsulfat, Eindampfen zur staubigen Trockene und nochmaliges Aufnehmen mit alkoholfreiem Äther. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung hinterblieben die obigen Nadeln vom Schmelzpunkt 108°. Die ganz

geringe Menge, die ich besass, liess mir eine weitere Untersuchung dieser Substanz leider nicht zu.

Aus dem Resultate der Hydrolyse ergibt sich, dass das Gummi von Acacia pycnantha in seiner Hauptsache aus einem Arabo-Galaktan besteht, in welchem die Galaktose liefernden Gruppen vorherrschend sind.



LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

II. Gummi von Acacia horrida Willd.

Pharmakognose.

Das zur Untersuchung gelangte, aus der Strassburger Sammlung stammende, Gummi ist das Produkt der Mimosacee Acacia horrida Willd., dem Dornbaume. Derselbe ist ein im extratropischen Südafrika weit verbreiteter 6 bis 7 Meter hoher Baum mit über 1 dm langen, elfenbeinfarbenen, starren Dornen, die seine Verwendung zur Herstellung undurchdringlicher Hecken sehr geeignet machen.

Die dunkelgraue Rinde ist ihres grossen Gerbstoffgehaltes wegen sehr geschätzt und wird in Südafrika allgemein zum Gerben verwandt. Das weisse, harte Holz wird meist schon frühzeitig von Bohrwürmern angefallen.

Die makroskopische Untersuchung dieses Gummis stimmt mit der von J. Wiesner (48) ausgeführten so überein, dass ich dieselbe nachfolgend im Wortlaut wiedergebe. „Die zumeist rundlichen Stücke hatten meist eine feinstreifige bis flachwarzige, selten glatte, erst bei mikroskopischer Betrachtung streifig oder netzartig aussehende natürliche Oberfläche. Alle

Stücke waren in frischem Bruche glasartig durchsichtig, brachen muschelig und hatten eine blass weingelbe bis topasgelbe Farbe. Der Strich war weiss, desgleichen das pulverisierte Gummi. Es liess sich leicht pulvern.“ Zuletzt fügt Wiesner noch die Bemerkung hinzu, dass dieses Gummi in allen wesentlichen Eigenschaften mit den guten Sorten des arabischen und Senegalgummis übereinstimme, ein Urteil, welches ich auf Grund meiner Untersuchungen voll und ganz unterschreibe.

Die Einfuhr dieses Gummis in grösseren Mengen aus Südwestafrika (Angra Pequena) begann im Frühjahr 1897. Einer pharmazeutischen Verwendung desselben dürfte nichts im Wege stehen, umsomehr die vierte Ausgabe des deutschen Arzneibuches ausser dem Gummi von Acacia Senegal auch dasjenige einiger anderen Acacia-Arten zulässt.

Feuchtigkeit.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitgehaltes des Gummis trocknete ich wiederum dasselbe zunächst im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure und dann im Trockenschrank bei 98°—100°.

I. 0,9790 g Gummi verloren im Vakuum 0,1409 g Wasser, = 14,39 %
im Trockenschrank 0,0074 g = 0,76 % } = 15,15 %

II. 0,9940 g Gummi verloren im Vakuum 0,1452 g Wasser, = 14,61 %
im Trockenschrank 0,0075 g = 0,76 % } = 15,37 %

III. 0,9600 g Gummi verloren im Vakuum 0,1422 g Wasser, = 14,81 %
im Trockenschrank 0,0065 g = 0,68 % } = 15,49 %

Im Mittel : **15,34 % Feuchtigkeit.**

Asche.

Der Aschegehalt des Gummis wurde wiederum durch vorsichtiges Einäschern des Gummis im Platintiegel und schwaches Glühen der mit Ammonkarbonatlösung befeuchteten Asche bestimmt.

I. 0,7118 g Gummi [1] hinterliessen 0,0185 g Asche = 2,60 %
II. 0,7265 g Gummi hinterliessen 0,0188 g Asche = 2,59 %
III. 0,7197 g Gummi hinterliessen 0,0186 g Asche = 2,58 %
= im Mittel **2,59** %

Die qualitative Zusammensetzung der Asche weicht von der des Gummis von Acacia pycnantha durch das Fehlen von Mangan und durch einen geringen Gehalt an Aluminium ab. Dieses liess sich durch Glühen der mit verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchteten Asche als Thénard's Blau einwandsfrei nachweisen.

Der Gehalt der Asche an Calcium und Magnesium wurde nach derselben Methode wie bei Acacia pycnantha ermittelt.

I. 0,930 g Gummi ⟶ 0,0241 g Asche ⟶ 0,0134 Ca O
0,0096 g Ca = 1,032 % auf den G. berechnet.
II. 1,019 g Gummi ⟶ 0,0264 g Asche ⟶ 0,0156 Ca O
0,0111 g Ca = 1,089 % auf den G. berechnet.

Trockenes Gummi enthält im Mittel **1,06 % Ca und 0,345 % Magnesium.**

(Vide unten.)

---

[1] Auch bei diesem Gummi handelt es sich, wenn nicht anders bemerkt, stets nur um bei 98°—100° getrocknetes feinst gepulvertes Gummi.

I. Aus dem Filtrate der Calciumbestimmung Nr. 1 erhielt ich 0,0153 g Magnesiumpyrophosphat = 0,00335 g Magnesium = 0,360 %

II. Aus dem Filtrate der Calciumbestimmung Nr. II erhielt ich 0,0154 g Magnesiumpyrophosphat = 0,0034 g Magnesium = 0,330 %

Löslichkeitsverhältnisse.

Die Auflösung des Gummis von Acacia horrida in Wasser erfolgt sehr schnell und fast völlig. Die darauf bezüglichen, nach der bei Acacia pycnantha gegebenen Vorschrift ausgeführten quantitativen Versuche lieferten folgende Resultate:

I. 5,020 g Urgummi ergaben einen Verlust von 0,83 g = 16,53 %, d. h. 1,19 % nach Abzug der im Urgummi enthaltenen Feuchtigkeit.

II. 3,0471 g Urgummi ergaben einen Verlust von 0,4995 g = 16,39 %, d. h. 1,05 % nach Abzug der Feuchtigkeit.

III. 3,2875 g Urgummi ergaben einen Verlust von 0,5275 g = 16,04 %, d. h. 0,70 % nach Abzug der Feuchtigkeit.

Im Mittel enthält also das Gummi **0,98** % unlösliche Bestandteile.

Über die Löslichkeit des Gummis in Essigsäure siehe nachfolgendes Kapitel.

Spezifische Drehung.

Das Gummi von Acacia horrida gehört zu den rechtsdrehenden Gummiarten und zwar erfolgt, wie die nachstehenden, auf dieselbe Art und Weise wie bei Acacia pycnantha erhaltenen Resultate zeigen, eine ziemlich beträchtliche Ablenkung des polarisierten Lichtes nach rechts. Da p zu 8,156 und d zu 1,0342 ermittelt, so folgt für

$$\alpha_D = \frac{100 \times 4,55^0}{1 \times 8,156 \times 1,0342} = +\mathbf{53,94}^0.$$

Angewandt wurden 5,0199 g Gummi und 47,2405 g Wasser. Das Filtrat zeigte im 1 dm-Rohr eine Ablenkung von + 4,55°. 18,4650 g der Lösung hinterliessen beim Eindampfen 1,5060 g Rückstand.

Guichard (49) macht die Angabe, dass rechtsdrehendes Gummi von käuflicher, kalter Essigsäure reichlich gelöst wird und dass nur ein geringer, weisser Rückstand zurückbleibt. Dieses trifft im vorliegenden Falle nicht zu. Bei den diesbezüglich unternommenen Löslichkeitsversuchen behandelte ich das feingepulverte, ursprüngliche Gummi mit 80%iger Essigsäure und mit 100%igem Eisessig. Letzterer löste Citronenöl in allen Verhältnissen und gab mit Schwefelkohlenstoff eine völlig klare Mischung (Probe von Flückiger), war also tatsächlich wasserfrei.

I. 2,0638 g Urgummi wurden mit 20 cm^3 80%iger Essigsäure einen Tag lang unter öfterem Umschütteln in verschlossenem Gefässe stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Essigsäure abfiltriert, das Filter völlig mit ebenfalls 80%iger Säure ausgewaschen, das Filtrat plus Waschsäure eingedampft und der Rückstand bei 98°—100° zur Trockene gebracht. Es resultierte dabei 0,059 g Rückstand oder 2,86%. Ein zweiter mit 2,0065 g Urgummi unternommener Versuch gab 0,044 g oder 2,19% Rückstand, d. h. die 80%ige Essigsäure löst durchschnittlich 2,52% Gummi auf.

Wasserfreie Essigsäure löst fast gar nichts aus dem Gummi auf, wie folgende Zahlen beweisen:

I. 2,0116 g Urgummi gaben an 21,182 g Eisessig 0,0066 g = 0,33% ab.

II. 2,0014 g Urgummi gaben an 20,7638 g Eisessig 0,0105 g = 0,52 % ab.

Versuch I wurde bei gewöhnlicher Temperatur bei eintägigem Stehen ausgeführt, Versuch II durch einstündiges Erhitzen auf 60°—70° am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr, um eine Anziehung von Luftfeuchtigkeit durch den Eisessig zu verhindern. Ich vermied auch ein längeres Erhitzen und eine höhere Temperatur, um einer etwa eintretenden Acetylierung vorzubeugen.

Schleim.

Eine ca. 15 %ige Lösung des Gummis in destilliertem Wasser reagiert auf Lackmuspapier stark sauer. Sie mischt sich klar mit Bleiacetat, auf Zusatz von Ammoniak tritt starke Fällung ein. Bleiessig ruft in dieser, sowie in ganz verdünnten Lösungen einen starken, flockigen Niederschlag hervor. Natronlauge bewirkt selbst nach längerem Kochen keine Färbung des Schleimes. Silbernitratlösung wird durch den Schleim weder in der Kälte noch in der Wärme reduziert. Mit Fehling'scher Lösung tritt beim Kochen minimale Reduktion ein. Der Schleim mischt sich klar mit konzentrierter Ammonsulfatlösung. Mit Nessler's Reagens tritt in der Kälte langsam Bildung eines grauen Niederschlages ein, in der Wärme entsteht dieser sofort. Die Vanillin-Salzsäure-Reaktion auf Eiweiss bleibt aus, ebenso die Biuretprobe und die Salpetersäureprobe. Millons Reagens verursacht in der Wärme eine leichte Rosafärbung.

Borax und Eisenchlorid rufen in dem konzentrierteren Schleime Verdickung hervor. Einige

Tropfen einer 2 %igen weingeistigen Guajakonsäurelösung gibt mit 2—3 cm³ Schleim gemischt fast sofort eine dunkelblaue Färbung. Also enthält auch das Gummi von Acacia horrida ein Enzym. Dieses äussert sich auch in dem Verhalten des Schleimes gegenüber verschiedenen Arzneimitteln. Sämtliche auf Seiten 29—30 angeführten Reaktionen treten auch hier ein.

Inbetreff der Acetylverbindung verhält sich das Gummi von Acacia horrida anders als dasjenige von Ac. pycnantha.

5,0 g durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol gereinigtes und getrocknetes Gummi, 5,0 g frisch geschmolzenes Natriumacetat und 25,0 g Essigsäureanhydrid wurden vier Stunden im Glyzerinbade auf 110°—120° am Rückflusskühler erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Wasser zerrieben und das erhaltene Pulver der Reihe nach mit Wasser, 1 %iger Sodalösung, Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther ausgewaschen. Es resultierten ca. 5,0 g eines hellbräunlichen Pulvers, das sich weder in Chloroform, noch in Äther, Weingeist, Essigäther, Schwefelkohlenstoff löste. Mit Pyridin ging ein minimaler Teil in Lösung, der Rest gab mit dem Lösungsmittel eine gallertige Mischung.

Ein neuer Versuch mit der dem Gummi zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid führte zum selben Produkte.

Da mir die Unlöslichkeit des Acetylderivates eine Reinigung desselben zur Unmöglichkeit machte, so

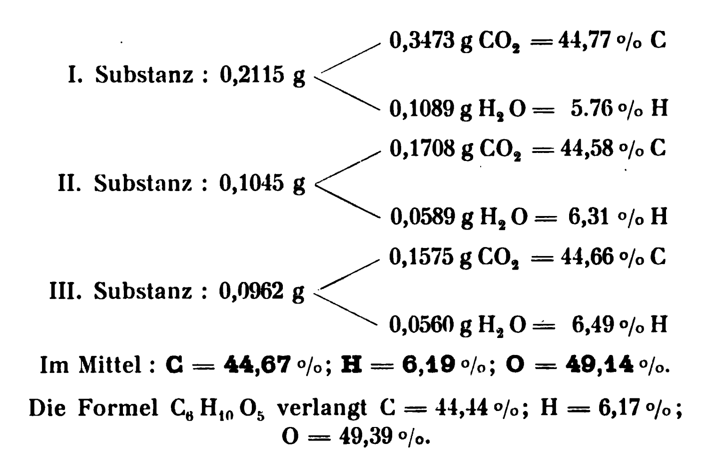
unterliess ich eine eingehendere Untersuchung. Ich begnügte mich damit das Acetyl qualitativ zu identifizieren und auf einen Stickstoffgehalt zu fahnden. Die mit Kalilauge verseifte Substanz wurde mit Phosphorsäure übersättigt und die freigemachte Essigsäure mittelst Wasserdampf überdestilliert. Aus dem Destillate stellte ich mir das Silbersalz und das Kaliumsalz her. Ersteres gab mit Alkohol und Schwefelsäure Essigäther, letzteres in Substanz mit Arsentrioxyd geglüht den charakteristischen Kakodylgeruch und in konzentrierter Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid eine blutrote Färbung.

Die beim Erhitzen der Acetylverbindung mit Kalihydroxyd entweichenden Dämpfe färbten einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv rot, womit also Pyrrol und folglich Stickstoff nachgewiesen war.

Den organischen Bestandteil des Gummis isolierte ich genau nach der schon früher für das Gummi von Acacia pycnantha benützten Methode. Die so gewonnene Arabinsäure stellt ein leichtes, schneeweisses Pulver dar, das nur noch Spuren anorganischer Stoffe enthält. Nach völligem Trocknen bei 98°—100° quillt dasselbe in Wasser nur noch auf. Die gequollene Masse wird durch Zusatz von einigen Tropfen Alkali sofort in Lösung gebracht. Die noch feuchte Arabinsäure ist in Wasser mit stark saurer Reaktion löslich.

Die folgenden Elementaranalysenwerte beziehen sich auf getrocknete Säure. Die Verbrennungen

wurden im Dennstett'schen Apparate ausgeführt und zur Unschädlichmachung der aus dem Stickstoff der Arabinsäure gebildeten Stickoxyde bleidioxydhaltige Schiffchen vorgelegt.



I. Substanz : 0,2115 g < 0,3473 g CO_2 = 44,77 % C ; 0,1089 g H_2O = 5.76 % H

II. Substanz : 0,1045 g < 0,1708 g CO_2 = 44,58 % C ; 0,0589 g H_2O = 6,31 % H

III. Substanz : 0,0962 g < 0,1575 g CO_2 = 44,66 % C ; 0,0560 g H_2O = 6,49 % H

Im Mittel : **C = 44,67** %; **H = 6,19** %; **O = 49,14** %.

Die Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt C = 44,44 %; H = 6,17 %; O = 49,39 %.

Die für diese Arabinsäure nach der Methode von Dumas im Dennstett'schen Apparate ermittelten quantitativen Werte für den Stickstoffgehalt sind :

I. 0,2584 g Arabinsäure lieferten 1,5 cm^3 Stickstoff bei 747 mm und 14° = 0,68 %;

II. 0,2218 g Arabinsäure lieferten 1,3 cm^3 Stickstoff bei 740 mm und 15° = 0,68 %;

III. 0,2694 g Arabinsäure lieferten 1,8 cm^3 Stickstoff bei 744 mm und 14° = 0,78 %.

Im Mittel: **0,71** % **N.**

Für das ursprüngliche, getrocknete Gummi habe ich nach derselben Methode folgende Resultate erhalten :

I. 0,5818 g Gummi gaben 7,4 cm^3 Stickstoff bei 749 mm und 14° = 1,49 % N;

II. 0,5501 g Gummi gaben 7,4 cm^3 Stickstoff bei 750 mm und 15° = 1,57 % N;

III. 0,5670 g Gummi gaben 7,2 cm^3 Stickstoff bei 750 mm und 15° = 1,48 % N.

Vergleicht man das aus diesen Zahlen gezogene Mittel = **1,51** % mit dem der Arabinsäure, so bemerkt man auch hier wiederum, dass der Stickstoffgehalt durch den Reinigungsprozess zurückgegangen ist.

Der qualitative Nachweis des Stickstoffs im Urgummi gelang mit der Pyrrolprobe und der Lassaigne'schen sowohl mit Kalium als auch mit Natrium. Mit letzterem allerdings erst nach längerem Stehen.

Hydrolyse des Gummis von Acacia horrida.

Vor der Ausführung der eigentlichen Hydrolyse suchte ich mich durch einige Vorprüfungen über die Gegenwart von Pentosanen resp. Methylpentosanen und von Galaktose liefernden Gruppen zu orientieren.

Zu ersterem Zwecke destillierte ich 3,0 g Gummi mit 12 %iger Salzsäure und stellte mit dem Destillate folgende Versuche an. Rotes Anilinacetatpapier wurde davon intensiv rot gefärbt. Mit starker Salzsäure und etwas Phloroglucin fiel in dem Destillate, nach vorhergehender dunkelroter Färbung, ein

grünschwarzer Niederschlag von Furfurolphloroglucid aus. Die spektralanalytischen Pentosennachweise nach Rosenthaler und Bial fielen positiv aus. Der Nachweis der Methylpentosane gelang nur mit Schwierigkeit. Die nach Tollens und Widtsoe (41) mit starker Salzsäure ausgeführte Maquenne'sche Probe gelang nicht mit dem Destillate selbst, wohl aber wenn ich dasselbe mit Äther drei Mal ausschüttelte, die vereinigten Auszüge mit getrocknetem Natriumsulfat entwässerte, die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Tröpfchen mit etwas Wasser aufnahm und mit 1—2 cm³ dieser Lösung die Reaktion anstellte. Der Absorptionsstreifen zwischen Grün und Blau war, wenn auch noch so schwach, so doch deutlich sichtbar.

Quantitativ bestimmte ich die Pentosen wiederum durch Destillation des Gummis mit verdünnter Salzsäure und Fällung des Destillates mit Phloroglucin. Dem getrockneten Phloroglucidgemisch entzog ich mit Weingeist (nach Ellett 43) das Methylfurfurolphloroglucid. Die Berechnung erfolgte nach den Tabellen von Ellett und Kröber (42):

I. Aus 1,2341 g getrocknetem Gummi erhielt ich 0,5196 g Phloroglucidgemisch = 0,4664 g Pentosan[1] = 37,79 %;

II. Aus 1,2324 g getrocknetem Gummi erhielt ich 0,5181 g Phloroglucidgemisch = 0,4651 g Pentosan = 37,74 %;

III. Aus 1,2238 g getrocknetem Gummi erhielt ich 0,5169 g Phloroglucidgemisch = 0,4640 g Pentosan = 37,91 %.

---

[1] D. h. Gesamtpentosan.

An Weingeist gab dieses Phloroglucidgemisch im Mittel 3,46 °/₀ ab.

I. 0,8071 g Gemisch hinterliessen 0,7796 g Furfurolphloroglucid = 0,0275 g gelöst = 3,41 °/₀;

II. 0,9197 g Gemisch hinterliessen 0,8874 g Furfurolphloroglucid = 0,0323 g gelöst = 3,51 °/₀.

Die Berechnungen der quantitativen Bestimmungen der Pentosane und Methylpentosane stellen sich jetzt wie folgt:

ad I. 0,5196 g Phloroglucidgemisch
- = 0,5017 g Furfurolphloroglucid = 0,450 g Pentosan = 36,46 °/₀;
- = 0,0179 g Methylfurfurolphloroglucid[1] = 0,0348 g Methylpentosan = 2,82 °/₀.

ad II. 0,5181 g Phloroglucidgemisch
- = 0,5002 g Furfurolphloroglucid = 0,449 g Pentosan = 36,43 °/₀;
- = 0,0179 g Methylfurfurolphloroglucid = 0,0348 g Methylpentosan = 2,82 °/₀.

ad III. 0,5169 g Phloroglucidgemisch
- = 0,4990 g Furfurolphloroglucid = 0,448 g Pentosan = 36,61 °/₀;
- = 0,0179 g Methylfurfurolphloroglucid = 0,0348 g Methylpentosan = 2,82 °/₀.

Mittelwert
- **Pentosan 36,50 °/₀;**
- **Methylpentosan 2,82 °/₀.**

Bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,15 erhielt ich ein weisses

[1] Vide Bemerkung Seite 42.

kristallinisches Pulver. Dasselbe schmolz nach dem Auswaschen und Trocknen bei 211°. Mit Ammoniak auf dem Dampfbade eingetrocknet und trocken im Reagenzglase erhitzt, gab eine Probe des Pulvers pyrrolhaltige Dämpfe, kenntlich an der Rotfärbung eines mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspahnes. Das Oxydationsprodukt war demnach Schleimsäure, hervorgegangen aus Galaktose liefernden Anteilen des Gummis. Die aus der Schleimsäuremenge berechnete Menge Galaktan ergab einen Durchschnittsgehalt von **27,36** %.

I. 5,0784 g Gummi lieferten 1,1864 g Schleimsäure = 1,3798 g Galaktan = 27,17 %;

II. 5,0057 g Gummi lieferten 1,1860 g Schleimsäure = 1,3793 g Galaktan = 27,55 %.

Hydrolyse.

Zur Hydrolyse wandte ich 200,0 g feinst gepulverten Gummis an, das ich in 1500,0 g Wasser löste, kolierte und mit 120,0 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zehn Stunden auf dem Wasserbade stehen liess. Statt aber dieses Mal wie bei der Hydrolyse des Gummis von Acacia pycnantha Baryumkarbonat zur Neutralisation anzuwenden, sättigte ich die erhaltene dünnflüssige, beim Schütteln nicht mehr aufschäumende Flüssigkeit in der Hitze mit Calciumkarbonat, filtrierte noch heiss von dem gebildeten Gips ab und reinigte den Sirup durch dreimaliges Behandeln mit starkem Alkohol. Der zuletzt resultierende hellgelbe Sirup drehte das polarisierte Licht nach rechts, zeigte aber selbst nach längerem Stehen keine Neigung zur Kristallisation.

Ich griff daher wieder zur Methode von Ruff (47). Der Sirup enthielt, wie ich durch Destillation einer kleinen Menge desselben mit Salzsäure und Wägung des mit Phloroglucin aus dem Destillate erhaltenen Phloroglucides fand, approximativ 32 % Arabinose.

Ich löste 94,0 g Sirup in 480,0 g 75 %igem Alkohol auf und versetzte die Lösung mit 40,0 g Benzylphenylhydrazin. Nach einigen Stunden war die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei gelblicher Kristalle erstarrt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist und Ausziehen mit Äther (vide unten), erhielt ich dieselben rein weiss und bei 171° schmelzend. Zur Gewinnung des in diesem Hydrazon enthaltenen Zuckers, zersetzte ich 16,44 g desselben mit 12,0 g frisch destillierter 40 %iger Formaldehydlösung unter Zusatz von 144 g 75 %igem Weingeist, liess das Gemisch auf $^1/_3$ Vol. eindampfen und erhitzte es 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Der wie üblich gereinigte Sirup kristallierte nach Impfung mit Arabinose bald völlig. Die etwas gefärbten Kristalle wurden einer zweimaligen Umkristallisation aus verdünntem Alkohol unterworfen und nach dem Trocknen polarisiert.

1,7171 g Zucker in 25,3085 g Wasser gelöst zeigten im 2 dm-Rohr eine Enddrehung von

$$+ 13,85^\circ. \quad p = 6,353, \; d = 1,0355$$

folglich

$$\alpha_D = \frac{100 \times 13,85^\circ}{2 \times 6,353 \times 1,0355} = + 105,27^\circ.$$

Das aus 1,0 g desselben Zuckers, 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 3,0 g Natriumacetat und 20 cm³

Wasser dargestellte Osazon schmolz nach der Reinigung bei 160°. Das ganze Verhalten dieses Zuckers deutet mit aller Bestimmtheit auf l-Arabinose.

Aus dem Waschwasser und dem Filtrate des Arabinose-Benzylphenylhydrazones erhielt ich auf Zusatz von viel Wasser nur geringe Mengen einer schmierigen Abscheidung. Ich zersetzte sie sofort, erhielt aber aus der minimalen Menge Sirup durch Impfen mit Xylose keine Kristallisation.

Vorsichtshalber nahm ich noch eine zweite Hydrolyse mit Salzsäure vor. 100,0 g feingemahlenen Gummis übergoss ich mit 730,0 g Wasser und 80,0 g konzentrierter Salzsäure und überliess das Gemisch während sechs Stunden der Wasserbadtemperatur. Zur Gewinnung und Reinigung des Sirups verfuhr ich genau wie bei der Hydrolyse des australischen Gummis. Der jetzt erhaltene Sirup war dunkler gefärbt als der durch Schwefelsäure gewonnene und zeigte mit Arabinose und Xylose geimpft ebenfalls keine Kristallisation. Ich operierte wieder genau nach Ruff mit Benzylphenylhydrazin und versuchte aus dem Filtrate und den Waschwässern des Arabinosehydrazones durch Wasserzusatz das Xylosebenzylphenylhydrazon zu isolieren. Meine Bemühungen waren aber auch dieses Mal nicht von Erfolg gekrönt.

Da die aus dem Gummi durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnene Schleimsäure die Gegenwart von Galaktose angezeigt hatte, so schlug ich zur Gewinnung derselben folgenden Weg ein:

Die Mutterlaugen und alkoholischen Waschwässer der aus beiden Sirupen erhaltenen Arabinose-Benzylphenylhydrazone wurden im Vakuum eingedampft, mit Äther von Hydrazinrückständen etc. befreit, mit dem gleichen Gewichte Formaldehydlösung zur völligen Reinigung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasser vom überschüssigen Formaldehyd befreit. Der durch diese Behandlung erhaltene gelblich gefärbte Sirup wurde in seinem fünffachen Gewichte Methylalkohol gelöst, aufgekocht und filtriert. Nach zweitägigem Stehen unter öfterem Umschütteln hatte sich ein weisses, kristallinisches Pulver abgesetzt, das nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Methylalkohol über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurde.

Zur Polarisation wurden 0,4208 g dieser Substanz in 14,4487 g Wasser gelöst. Die nach eintägigem Stehen beobachtete Enddrehung betrug im 1 dm-Rohr + 2,30°. Die spezifische Drehung war folglich, da p = 2,831 und d = 1,011:

$$\alpha_D = \frac{100 \times 2{,}30^\circ}{1 \times 2{,}831 \times 1{,}011} = + 80{,}36^0$$

Der Drehung nach lag also hier d-Galaktose vor. Zur Sicherheit stellte ich aus dem Zucker das Methylphenylhydrazon dar.

1,0 g Zucker wurde in 10,0 g Wasser gelöst, mit 2,0 g asymm. Methylphenylhydrazin und Spiritus bis zur Klärung versetzt und 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 24 Stunden filtrierte ich

das ausgefallene Hydrazon ab und reinigte es aus absolutem Methylalkohol. Der Schmelzpunkt des trockenen Hydrazones lag bei 180° und entsprach also demjenigen der d-Galaktose.

Diese Befunde und die Bildung der Schleimsäure aus dem Gummi sind für die Identität der d-Galaktose mit dem isolierten Zucker beweisend.

Bei dieser Hydrolyse habe ich dieselbe Wahrnehmung gemacht, wie bei derjenigen des australischen Gummis. Wie ich oben bei der Reinigung des Arabinose-Benzylphenylhydrazones bemerkt habe, hatte ich dasselbe mit Äther erschöpft. Beim Verdunsten dieser ätherischen Lösung hinterblieb eine geringe Menge einer gelblichen, in Nadeln kristallisierenden Verbindung. Dieselbe zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist einen konstanten Schmelzpunkt von 101°. Trotz einstündigem Erhitzen mit der entsprechenden Menge Formaldehydlösung auf dem Wasserbade blieb diese Substanz unverändert. Eine weitere Untersuchung war der geringen Ausbeute wegen unmöglich.

Das Ergebnis der hydrolytischen Spaltung des Gummis von Acacia horrida ergibt, dass dasselbe zum grössten Teil aus einem Arabo-Galaktan besteht, in welchem die Arabinose liefernden Gruppen nur wenig überwiegend sind.

III. Gummi von Acacia arabica Willd.

Pharmakognosie.

Acacia arabica Willd. (A. nilotica Del., A. vera C. D.) ist eine in Afrika, Arabien und Indien vorkommende Mimosacee. Sie führt nach Roxburgh (50) den indischen Namen Babool oder Babula (im Sanskrit: Burbura). Sie liefert ein vorzügliches, sehr dauerhaftes, vielfach angewandtes Nutzholz, das in seiner Heimat als „Sunt" bezeichnet wird. Die Rinde enthält 22—31 °/₀ Gerbstoff. Grosse Anwendung finden schon seit alter Zeit in Egypten, Ostindien und am Senegal, seit einem Jahrhundert etwa auch in Europa, die Hülsenfrüchte von Acacia arabica unter der Bezeichnung „Bablah" wegen ihres bedeutenden Gerbstoffgehaltes zum Gerben und Schwarzfärben. Als Bablah werden zwar die Hülsenfrüchte mehrerer Acacia-Arten bezeichnet, die Hauptmassen der in den Handel gelangenden stammen aber von Acacia arabica. Das Gummi bildet vermischt mit den vom Oel befreiten Samen von Sesamum orientale ein Nahrungsmittel, welches von den Eingeborenen für sehr zuträglich gehalten wird.

Zur Untersuchung lag mir ein von Acacia arabica Willd. stammendes, als Babool-Gummi bezeichnetes

Produkt vor. Ich erhielt dasselbe aus der hiesigen Sammlung, wohin es 1880 aus dem India Museum gelangte.

Es standen mir zwei Sorten zur Verfügung, eine ziemlich reine aus mittelgrossen Stücken bestehende und eine andere aus grossen Klötzen zusammengesetzte Sorte, welche ganz mit Rindenstücken und Erde durchsetzt war. Für das bessere Gummi war als Herkunfts- resp. Ausfuhrsort Kalkutta, für das schlechtere Hyderabad angegeben.

Meine Versuche erstreckten sich nur auf die reinere Sorte.

Dieselbe bildet mittelgrosse, kantige Stücke von dunkelbrauner Farbe und matter Oberfläche. Beim Betrachten dünnerer Stücke im durchfallenden Lichte bemerkt man in denselben nebeneinander und abwechselnd hellere durchsichtige und dunklere weniger bis völlig undurchsichtige Partien. Das Gummi ist zum Teil mit anklebenden und eingeschlossenen Blattresten verunreinigt. Es bricht leicht und mit muscheligem Bruche. Die einzelnen Stücke sind fast alle mit bis in das Innere der Masse dringenden Rissen durchsetzt.

Feuchtigkeit.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Droge trocknete ich dieselbe in feingepulvertem und durch Absieben von Rinden- und Blattresten befreitem Zustande im Trockensckrank bei 98°—100° bis zur Gewichtskonstanz.

I. 3,025 g Gummi gaben 0,4398 g Wasser ab = 14,54 %
II. 1,978 g Gummi gaben 0,2819 g Wasser ab = 14,25 %

III. 2,051 g Gummi gaben 0,2947 g Wasser ab = 14,37 %
Im Mittel : **14.39 %**.

Asche. Die quantitative Ermittlung der anorganischen Bestandteile des Gummis wurde, wie gewohnt, durch vorsichtiges Verbrennen desselben im Platintiegel und schwaches Glühen der mit Ammonkarbonat befeuchteten Asche angestellt.

I. Aus 0,9330 g Gummi[1] hinterblieben 0,023 g Asche = 2,46 %
II. Aus 1,0450 g Gummi hinterblieben 0,0248 g Asche = 2,37 %
oder durchschnittlich **2,41 % Asche.**

Die qualitative Zusammensetzung der Asche entspricht derjenigen des Gummis von Acacia pycnantha. Mangan und Aluminium liessen sich nicht nachweisen.

Der Gehalt des Gummis resp. der Asche an Calcium und Magnesium wurde wie beim Gummi von Acacia pycnantha festgestellt.

I. 2,780 g Gummi ⟶ 0,067 g Asche ⟶ 0,03159 g Ca O ⟶ 0,0226 Ca = 0,82 %
II. 2,182 g Gummi ⟶ 0,0526 g Asche ⟶ 0,02179 g Ca O ⟶ 0,0156 Ca = 0,71 %
Im Mittel: **0,765 % Ca** im trockenen Gummi.

I. Aus dem Filtrate der Calciumbestimmung Nr. I wurden erhalten 0,01559 g Magnesiumpyrophosphat = 0,00341 Mg = 0,123 %
II. Aus dem Filtrate der Calciumbestimmung Nr. II wurden erhalten 0,00899 g Magnesiumpyrophosphat = 0,00197 Mg = 0,09 %
Mittel: **0,106 % Mg.**

---

[1] Vergleiche Bemerkung auf Seite 23.

Löslichkeitsverhältnisse.

Das Babool-Gummi löst sich in Wasser nur unvollkommen auf. Ein grosser Teil desselben quillt in diesem Lösungsmittel nur gallertig auf. Das quantitative Abtrennen dieser Gallerte von der Schleimlösung ist mit zu grossen Schwierigkeiten verbunden, um eine genaue Löslichkeitsbestimmung zu ermöglichen. Ich sah deshalb bei diesem Gummi davon ab.

Spezifische Drehung.

Aus dem eben angeführten Grunde gelang es mir auch nicht eine einwandsfreie Bestimmung der spezifischen Drehung auszuführen und habe ich mich damit begnügt festzustellen, dass der in Wasser lösliche Anteil des Gummis die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkt.

Schleim.

Die nachfolgenden Reaktionen wurden mit der von der Gallerte so gut wie möglich abgetrennten Lösung angestellt. Der Schleim reagiert schwach, aber deutlich sauer. Weder Bleiacetat noch Bleiessig verursachen in demselben eine Abscheidung. Fehling'sche Lösung wird sehr schwach beim Kochen reduziert und gleichzeitig eine flockige violette Fällung erzeugt.

Nessler's Reagens verursacht in dem Schleime nach längerem Stehen, in der Hitze sofort, die Bildung eines grauen Niederschlages. Durch Millon's Reagens wird die Gummilösung beim Erwärmen schwach rosa gefärbt. Die Vanillin-Salzsäure-Reaktion tritt ganz schwach ein. Die Biuret- und Salpetersäure-Proben versagen.

Enzym.

Beim Vermischen von 2—3 cm^3 des Schleimes mit 2 Tropfen einer 2 %igen weingeistigen Guajakon-

säurelösung erfolgt nach kurzer Zeit eine starke Bläuung, wodurch auch in dem Babool-Gummi das Vorhandensein einer Oxydase erwiesen ist. Eine Untersuchung der Wirkung derselben auf ihr Verhalten gegen einige Arzneimittel glaubte ich aus dem Grunde nicht ausführen zu müssen, weil das Gummi kaum jemals pharmazeutische Verwendung finden wird.

Stickstoff-bestimmung.

Ich konnte in vorliegendem Gummi den Stickstoff qualitativ durch die Pyrrol- und durch die Lassaigne'sche Probe nachweisen. Die letztere fiel jedoch nur mit Kalium positiv aus.

Quantitativ wurde auch dieses Mal der Stickstoff nach der Methode von Dumas im Dennstett'schen Apparate ermittelt.

I. 0,6344 g Gummi lieferten 8,3 cm³ Stickstoff bei 749 mm und 14° = 1,53 %

II. 0,5359 g Gummi lieferten 6,4 cm³ Stickstoff bei 749 mm und 14° = 1,40 %

III. 0,4787 g Gummi lieferten 5,1 cm³ Stickstoff bei 748 mm und 15° = 1,24 %

im Mittel: **1,39 % N.**

Arabinsäure Acetylderivat.

Von einer Darstellung und Analyse der Arabinsäure und der Acetylverbindung des Babool-Gummis sowie auch des noch zu besprechenden Melia-Gummis habe ich Abstand genommen. Ich halte es für zwecklos diese Substanzen einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, solange nicht über die Bedeutung und die chemische Zugehörigkeit des in denselben enthaltenen Stickstoffs Aufklärung gebracht sein wird.

Hydrolyse des Gummis von Acacia arabica.

Um über die Zusammensetzung des Gummis einige Anhaltspunkte zu erhalten, prüfte ich es zunächst auf sein Verhalten gegen Salpetersäure und gegen die zum Nachweis der Pentosen resp. Methylpentosen gebräuchlichen Reagentien.

Pentosan-Nachweis und Bestimmung.

Das durch Destillation von 3,0 g Gummi mit 12%iger Salzsäure gewonnene Destillat rötete Anilinacetatpapier intensiv. Mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19, Phloroglucin und Resorcin erhielt ich die betreffenden Furfurolverbindungen als flockige Niederschläge. Der Rosenthaler'sche und Bial'sche spektralanalytische Nachweis der Pentosen fiel positiv aus.

Negativen Erfolg zeitigte dagegen der Versuch in dem Destillate sowohl als auch in dessen durch Äther gewonnenem Auszuge mit der Tollens'schen Salzsäuremethode die Methylpentosen nachzuweisen.

Die Menge der in der Droge befindlichen Pentosane ermittelte ich in gewohnter Weise durch Zersetzung derselben mit Salzsäure und Wägung des entstandenen Furfurols als Phloroglucid.

Die Berechnung erfolgte nach Kröber's Tabelle als Pentosane im Allgemeinen.

I. 0,8163 g Gummi gaben 0,4586 g Phloroglucid = 0,412 g Pentosan = 50,47 %
II. 0,8568 g Gummi gaben 0,4799 g Phloroglucid = 0,431 g Pentosan = 50,30 %
III. 0,8255 g Gummi gaben 0.4650 g Phloroglucid = 0,417 g Pentosan = 50,51 %
d. h. im Mittel **50,43** % Pentosan im Allgemeinen.

Dieses Gummi ist, wie ersichtlich, sehr reich an Pentosane. Es steht in dieser Hinsicht dem von Hauers (44) untersuchten „La Plata Gummi“ sehr nahe, welches einen Gehalt von 55,31 % Pentosane aufweist, und dem von Hefelmann (51) behandelten „Gummi von Argentinien“ mit 51,21 % Pentosane im Allgemeinen.

Galaktan-Nachweis und Bestimmung.

Durch die in der Wärme vorgenommene Oxydation des Gummis mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 erhielt ich ein weisses Oxydationsprodukt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei 211° schmolz und mit Ammoniak eingedampft und trocken erhitzt pyrrolhaltige Dämpfe erzeugte. Es lag folglich Schleimsäure vor, deren Menge ich wie üblich quantitativ bestimmte.

I. 5,0039 g Gummi lieferten 0,9473 g Schleimsäure = 1,1017 g Galaktan = 22,02 %

II. 5,0148 g Gummi lieferten 0,9349 g Schleimsäure = 1,0873 g Galaktan = 21,68 %

Dies ergibt einen Durchschnittswert von **21,85 % Galaktan.**

Hydrolyse.

Zur Hydrolyse übergoss ich 200,0 g feingemahlenes Gummi mit 1600,0 g Wasser, rieb nach eintägigem Stehen den zum Teil gelösten, zum Teil bloss aufgequollenen Schleim zur Befreiung von Rinden- und Blätterresten durch ein feines Sieb und liess den so geklärten Schleim unter Zusatz von 50,0 g konzentrierter Schwefelsäure 10 Stunden auf dem Wasserbade. Nach der wie schon beim Gummi von Acacia horrida vorgenommenen Neutralisation der angewandten Säure mit Calciumkarbonat und Reinigung

der eingeengten Flüssigkeit mit starkem Weingeist erhielt ich einen goldgelben, klaren, die Polarisationsebene nach rechts ablenkenden Sirup. Derselbe gab mit Arabinose geimpft gute Kristallisation, desgleichen mit Galaktose und Xylose, wenn auch langsamer als mit ersterem Zucker.

Ich impfte zunächst die ganze Masse mit Arabinose und rührte die zunächst auskristallisierenden Kriställchen gut in dem Sirupe um. Nach ca. 3 Tagen war derselbe ganz erstarrt. Durch Behandeln mit verdünntem Weingeist isolierte ich daraus ca. 5,0 g eines weissen Zuckers. Das Filtrat wurde eingedampft und mit Xylose geimpft. Nach Verlauf einer Woche war auch diese Portion völlig fest. Ich wiederholte die Behandlung mit verdünntem Alkohol. Die Menge des jetzt erhaltenen Zuckers betrug 2,0 g. Das eingeengte Filtrat gab mit Galaktose geimpft nach einiger Zeit eine dritte Kristallisation.

Um die Zucker zu identifizieren, prüfte ich die Polarisation ihrer Lösungen.

1,4409 g Zucker der ersten Kristallisation wurden in 14,3850 g Wasser gelöst und im 1 dm-Rohr im Polarimeter beobachtet. Nach Beendigung der anfänglichen Multirotation betrug die konstante Drehung $+ 9,55^0$. $p = 9,105$, $d = 1,0380$ und

$$\alpha_D = \frac{100 \times 9,55^0}{1 \times 9,105 \times 1,0380} = + 101,05^0.$$

Dieser Zucker schien nach dem Resultate der Drehungsbestimmung ziemlich reine Arabinose zu sein.

1,3410 g Zucker der zweiten Kristallisation in 13,0587 g Wasser gelöst, drehten nach 24 Stunden die Ebene des polarisierten Lichtes im 1 dm-Rohr $8{,}95^0$ nach rechts.

$p = 9{,}313$, $d = 1{,}0380$ und

$$\alpha_D = \frac{100 \times 8{,}95^0}{1 \times 9{,}313 \times 1{,}0380} = +\ 92{,}58^0.$$

Der aus der dritten Kristallisation mittels verdünntem Alkohol isolierte Zucker zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol und Wasser und Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure, zu 0,2124 g in 13,3662 g Wasser gelöst im 1 dm-Rohr eine Enddrehung von $1{,}26^0$ nach rechts.

Aus $p = 1{,}564$, $d = 1{,}005$ und der Drehung $1{,}26^0$ berechnet sich für

$$\alpha_D = \frac{100 \times 1{,}26^0}{1 \times 1{,}564 \times 1{,}005} = +\ 80{,}16^0.$$

Da die beobachtete Drehung mit derjenigen der d-Galaktose übereinstimmt und die Gegenwart dieses Zuckers bei den Vorprüfungen durch die Bildung der Schleimsäure angezeigt war, so habe ich keine Bedenken, den aus der dritten Kristallisation isolierten Zucker als d-Galaktose zu erklären.

Die für den ersten Zucker ermittelte spez. Drehung von $+\ 101{,}05^0$ entspricht ziemlich gut derjenigen der l-Arabinose. Um diesen Zucker einwandsfrei nachzuweisen, stellte ich mir aus demselben das p-Bromphenylhydrazon dar. Ich gewann diese für Arabinose sehr charakteristische Verbindung, indem ich 1,0 g

Zucker in 10,0 g Wasser gelöst mit einer warmen Lösung von 1,20 g p-Bromphenylhydrazin in 4 g 50 %iger Essigsäure und 16 g Wasser zusammengab.

Nach kurzer Zeit erfüllte sich die Flüssigkeit mit gelblichen Nadeln. Ich kristallisierte dieselben zweimal aus 50 %igem Alkohol um und trocknete sie im Exsikkator. Der Schmelzpunkt der getrockneten Nadeln lag bei 160° und stimmt mit dem bei 162° liegenden der Arabinose-Verbindung gut überein. Der Zucker war somit als l-Arabinose identifiziert.

Der Zucker der die spez. Drehung 92,58° gezeigt hatte, war höchstwahrscheinlich Arabinose gemengt mit Galaktose oder vielleicht auch Xylose. Um dies rasch festzustellen, schlug ich wieder das Verfahren von Ruff ein. Gleichzeitig behandelte ich den von der Galaktose abgetrennten Sirup nach derselben Methode.

11,0 g Sirup und 2,0 g Zucker wurden in 50,0 g 75 %igem Alkohol aufgelöst und mit 10,0 g Benzylphenylhydrazin versetzt. Nach einigen Stunden hatten sich reichlich gelbliche Kristalle abgesetzt. Ich reinigte sie aus 75 %igem Weingeist und bestimmte nach dem Trocknen deren Schmelzpunkt bei 173°. Es lag also das Hydrazon der Arabinose vor. Die Waschwässer und das Filtrat wurden mit viel Wasser versetzt. Die ausfallenden klebrigen Massen wurden durch mehrmaliges Ausäthern von Resten der Arabinoseverbindung befreit. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit getrocknetem Natriumsulfat entwässert, der Äther grösstenteils auf

dem Wasserbade abdestilliert und der Rest des ätherischen Auszuges der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die zurückbleibende zum Teil schmierige, zum Teil kristallisierte Masse wurde mit Petroläther vorsichtig von den Hydrazinresten befreit und die erhaltenen noch stark verunreinigten Kristalle in Alkohol aufgelöst, mit Tierkohle diese Lösung grösstmöglichst entfärbt und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure langsam zur Verdunstung gebracht. Es schieden sich dabei in Drusen vereinigte Nadeln ab, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol beim langsamen Erhitzen den Schmelzpunkt 100,5^0 zeigten. Sie lösten sich leicht in Petroläther und Äther auf und gaben beim Erhitzen mit starker Salzsäure und Phloroglucin resp. Orcin Pentosenreaktion. Zur Zersetzung mit Formaldehyd war die Ausbeute zu gering. Es liess sich also in diesem Falle nicht mit Bestimmtheit das Vorhandensein von Xylose in dem bei der hydrolytischen Spaltung des Acacia arabica-Gummis erhaltenen Sirup nachweisen.

Um in dem Hydrolysesirup auf Glykose resp. Laevulose zu fahnden, benützte ich wiederum die beim australischen Gummi angegebene und genau beschriebene Gährprobe. Das Resultat war dasselbe wie bei diesem Gummi.

Das Gummi von Acacia arabica besteht also in seinem Hauptbestandteil aus einem Galakto-Araban, in welchem die Arabinose liefernden Gruppen stark überwiegen.

IV. Gummi von Melia Azadirachta L.

Das von mir untersuchte Gummi war 1880 aus dem India Museum in die hiesige Sammlung gelangt. Es war als Gummi von Melia Azadirachta L. signiert und als dessen Herkunftsland Deccan angegeben.

Pharmakognosie.

Melia Azadirachta L. (Melia indica Brandis, Azadirachta indica Juss.), zu den Meliaceen gehörig, findet sich als stacheliger, bis fünfzehn Meter hoher, immergrüner Baum wild und kultiviert in Indien, Ceylon und im malayischen Archipel. Seine lila gefärbten Blüten besitzen einen ausgezeichneten Geruch. Die Beerenfrucht, die ungefähr die Gestalt eines kleinen Apfels besitzt, wird von Vögeln sehr gern gefressen, übt aber auf dieselben einen betäubenden Einfluss aus. Auch auf die Menschen hat die Frucht eine berauschende Wirkung. In Indien finden fast alle Teile des Baumes als geschätzte Hausmittel Verwendung (52). Die Rinde dient als Tonicum und Antiperiodicum. Sie ist in Nord-Amerika als Cortex Margosæ offizinell. Als wirksamen Bestandteil hat Broughton 1873 aus derselben ein Harz isoliert. Einige Zeit lang war die Rinde

als Ersatz für Chinarinde in Gebrauch. Nach den Angaben mancher Ärzte soll sie bei Malaria gute Dienste leisten. Die Wurzel besitzt abortive und emmenagoge Eigenschaften. Die Blätter sollen als Heilmittel bei Blasenleiden und bei Syphilis und als Wundmittel gegen allerlei Hautleiden, Geschwüre etc. anwendbar sein. Aus den Samen wird durch Pressung oder Extraktion ein tiefgelb gefärbtes Oel gewonnen, das scharf und bitter schmeckt und einen unangenehmen, lauchartigen Geruch besitzt. Es findet in Indien viel Verwendung als Wurmmittel und Antisepticum.

Man bereitet daraus ein Liniment, welches von Europäern wie Eingeborenen bei Rheumatismus und Neuralgien gebraucht wird.

Als Anthelminthica gelten die Wurzelrinde, die Früchte und die Blätter.

Das Holz von Melia ähnelt sehr dem Mahagoniholz und ist sehr hart und widerstandsfähig.

Das Gummi, das ich zur Untersuchung benützt habe, bestand aus kleinen, hellgelben, durchsichtigen, meist erbsengrossen Stücken. Dieselben waren vielfach zu grösseren Klumpen zusammengeklebt und dann sehr stark mit Rindenresten durchsetzt. Die kleinen Stücke ähnelten vollständig einer guten Sorte Senegal-Gummi. Die Oberfläche ist glänzend. Das Gummi bricht leicht und lasst sich gut zu einem nur schwach gelblich gefärbten Pulver zerstossen.

Feuchtigkeit. Der in dem Gummi durch Trocknen bei 98°–100° festgestellte Feuchtigkeitsgehalt betrug im Durchschnitt **15,41** %.

I. 3,0299 g Gummi verloren 0,4767 g Wasser = 15,73 %
II. 1,8130 g Gummi verloren 0,2739 g Wasser = 15,11 %
III. 2,0510 g Gummi verloren 0,3155 g Wasser = 15,38 %

Asche.

Der Aschengehalt des Melia-Gummis bewegt sich in normalen Grenzen und ergibt im Mittel **2,99** %, wie ich aus drei Proben getrockneten Gummis durch Einäschern im Platintiegel und Glühen der mit Ammonkarbonatlösung befeuchteten Asche ermittelte.

I. 0,5068 g Gummi hinterliessen 0,0154 g Rückstand = 3,04 %
II. 0,5171 g Gummi hinterliessen 0,0145 g Rückstand = 2,80 %
III. 0,5001 g Gummi hinterliessen 0,0156 g Rückstand = 3,12 %

Die qualitative Zusammensetzung der Asche entspricht derjenigen des Gummis von Acacia horrida. Mangan und Aluminium liessen sich auch hier nicht nachweisen.

Der Gehalt der Asche an Calcium und Magnesium wurde nach derselben Methode wie beim australischen Gummi ermittelt.

I. 2,829 g Gummi ⟶ 0,0846 g Asche ⟶ 0,03159 g Ca O ⟶ 0,0226 g Ca = 0,799 % Ca im trockenen G.
II. 3,662 g Gummi ⟶ 0,1095 g Asche ⟶ 0,03769 g Ca O ⟶ 0,0269 g Ca = 0,73 % Ca im trockenen G.

Trockenes Melia-Gummi enthält im Mittel **0,76 % Ca** und **0,294 % Mg.**

I. Aus dem Filtrate der Calciumbestimmung Nr. 1 erhielt ich 0,0374 g Magnesiumpyrophosphat = 0,00818 g Mg = 0,29 %
II. Aus dem Filtrate der Calciumbestimmung Nr. 2 erhielt ich 0,0498 g Magnesiumpyrophosphat = 0,0109 g Mg = 0,298 %

Löslichkeitsverhältnisse.

Das Gummi von Melia ist von allen von mir untersuchten Gummiarten das am besten und am völligsten lösliche. Der unlösliche Rückstand beträgt nur **0,27** % im Durchschnitt.

I. 3,7861 g Gummi ergaben einen Verlust von 0,5941 g = 15,66 %, nach Abzug des Feuchtigkeitsgehaltes = 0,25 %

II. 3,5037 g Gummi ergaben einen Verlust von 0,5502 g = 15,70 %, nach Abzug des Feuchtigkeitsgehaltes = 0,29 %

Die Ausführung der Bestimmungen war die gleiche wie beim australischen Gummi.

Spezifische Drehung.

Das Gummi von Melia Azadirachta ist linksdrehend. Nach der beim Gummi von Acacia pycnantha angeführten Methode wurde die spezifische Drehung der vorliegenden Droge zu — 57,16° gefunden.

3,7861 g Urgummi wurden in 36,915 g Wasser gelöst, filtriert und 19,2872 g des Filtrates zur Trockene verdampft. Der bei 98°—100° getrocknete Rückstand betrug 1,5349 g, wonach p = 7,958 wird. Die durch diese Lösung verursachte Ablenkung der Polarisationsebene im 2 dm-Rohr betrug 9,4° nach links. Da d = 1,0332, so ergibt sich für

$$\alpha_D = \frac{100 \times 9{,}4^0}{2 \times 7{,}958 \times 1{,}0332} = -\mathbf{57{,}16^0}.$$

Schleim.

Der ca. 15 %ige Schleim von Melia reagiert auf blaues Lackmuspapier deutlich sauer. Er mischt sich klar mit Bleiacetatlösung, wird aber von Bleiessig noch in grosser Verdünnung flockig gefällt. Mit Fehling'scher Lösung tritt beim Aufkochen eine minimale Reduktion auf. Gleichzeitig entsteht ein

violetter, flockiger Niederschlag. Mit Natronlauge zu gleichen Teilen einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, nimmt der Schleim eine dunkelgelbe Färbung ein. Eisenchloridlösung erzeugt eine Abscheidung gelatinöser Flocken und Boraxlösung bewirkt eine leichte Verdickung des Schleimes.

Mit konzentrierter Ammonsulfatlösung resp. mit Silbernitratlösung tritt keine Reaktion ein. Nessler's Reagens bewirkt in der Kälte langsam, in der Wärme sofort die Bildung eines grauen Niederschlages.

Enzym.

Durch Zugabe von zwei Tropfen einer 2%igen weingeistigen Guajakonsäurelösung zum Schleim färbt sich derselbe augenblicklich dunkelblau. Die Gegenwart einer Oxydase in dem Gummi gibt sich auch daran kund, dass der aus demselben hergestellte Schleim ebenso wie diejenigen der aus den Gummi von Acacia horrida und Acacia pycnantha erhaltenen mit den schon bei diesen Gummi angegebenen Arzneimitteln unverträglich ist.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt der Schleim von Melia gegen Eiweissreagenzien. Mit Millon's Reagens fällt ein weisser, im Überschuss desselben wieder löslicher Niederschlag aus und beim Kochen der klaren Lösung färbt sie sich stark violettrot unter Bildung gleichgefärbter Flocken. Die Biuretprobe mit Natronlauge und etwas Kupfersulfat fällt positiv aus. Die Rosenthaler'sche Vanillin-Salzsäure-Reaktion verläuft ebenfalls positiv. In wenigen Minuten hat sich die Flüssigkeit intensiv violett gefärbt. Beim Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure fallen gelbe Flocken aus.

Stickstoff-bestimmung.

Der Stickstoffnachweis in dem Melia-Gummi lässt sich leicht mit der Pyrrol- und der Lassaigne'schen Probe erbringen. Letztere fällt sowohl mit Kalium als auch mit Natrium positiv aus und zwar entsteht in beiden Fällen sofort eine dicke Fällung von Berlinerblau.

Der Gehalt des Gummis an Stickstoff ist sehr hoch, besonders im Vergleich zu den bis jetzt untersuchten Gummi. Er beträgt **4,50** % im Mittel. Zur Bestimmung wurde die Methode von Dumas, im Dennstett'schen Apparat, benützt.

I. 0,3940 g Gummi lieferten 14,9 cm^3 Stickstoff bei 751 mm und 17^0 = 4,40 %

II. 0,2783 g Gummi lieferten 10,6 cm^3 Stickstoff bei 753 mm und 17^0 = 4,44 %

III. 0,6574 g Gummi lieferten 26,2 cm^3 Stickstoff bei 752 mm und 17^0 = 4,64 %

Hydrolyse des Gummis von Melia Azadirachta.

Bevor ich zur Ausführung der eigentlichen hydrolytischen Spaltung des Gummis überging, vergewisserte ich mich durch einschlägige Reaktionen von der Anwesenheit von Pentosanen resp. Methylpentosanen und von Galaktose liefernden Gruppen.

Galaktan-Nachweis und Bestimmung.

Bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. erhielt ich eine kleine Menge Schleimsäure, die ich durch ihren bei 210^0 liegenden Schmelzpunkt und die Pyrrolreaktion ihres Ammoniumsalzes identifizierte.

Quantitativ bestimmte ich das Galaktan nach der Methode von Tollens und Creydt, wobei ich folgende Resultate erhielt:

I. 5,0036 g Gummi gaben 0,4786 g Schleimsäure = 0,5566 g Galaktan = 11,12 %

II. 5,0046 g Gummi gaben 0,4778 g Schleimsäure = 0,5557 g Galaktan = 11,10 %

im Mittel = **11,11 % Galaktan.**

Bei der Behandlung mit Salpetersäure schäumt das Melia-Gummi zunächst sehr stark und erst nach ca. halbstündigem Erhitzen hört diese Erscheinung auf. Dieselbe Beobachtung habe ich auch bei der Zersetzung des Gummis mit verdünnter Salzsäure zum Pentosennachweis gemacht. Die ersten 30 cm^3 des Destillates mussten drei bis vier mal in den Destillationskolben zurückgegeben werden, bis dass ein klares, schaumfreies Destillat überging.

Pentosan-Nachweis und Bestimmung.

Der Pentosennachweis gestaltete sich wie schon mehrmals angeführt. Die durch Destillation des Gummis mit 12 %iger Salzsäure gewonnene Flüssigkeit rief eine starke Rotfärbung von Anilinacetatpapier hervor. Der Pentosennachweis nach Rosenthaler und Bial ergab im Spektroskop das für dieselben charakteristische Absorptionsband zwischen C und D.

Einige Tropfen des Destillates mit ca. 1 cm^3 Aceton und 5 cm^3 starker Salzsäure erhitzt, gaben zunächst die für Pentosen wichtige violette Färbung. Nach 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade verschwand sie völlig, wodurch also nach Rosen-

thaler (40) grössere Mengen Methylpentosane ausgeschlossen waren. Die zum Nachweis der letzteren noch ausgeführte spektralanalytische Methode mit Salzsäure nach Tollens verlief sowohl mit dem Destillate selbst als auch mit dessen ätherischem Auszug (vide vorhergehende Gummiarten) negativ.

Quantitativ bestimmte ich den Pentosengehalt wiederum durch Zersetzung des Gummis mit Salzsäure und Wägung des überdestillierten Furfurols als Phloroglucid. Die Berechnung erfolgte nach der Tabelle von Kröber (42) auf Pentosane im Allgemeinen.

I. Aus 0,6516 g Gummi erhielt ich 0,1879 g Phloroglucid = 0,171 g Pentosan = 26,24 %

II. Aus 0,5729 g Gummi erhielt ich 0,1642 g Phloroglucid = 0,151 g Pentosan = 26,36 %

III. Aus 0,5530 g Gummi erhielt ich 0,1576 g Phloroglucid = 0,145 g Pentosan = 26,22 %

durchschnittlich also **26,27 % Pentosan.**

Hydrolyse.

Zur Hydrolyse löste ich 150,0 g feinzerstossenes Gummi in 1200,0 g Wasser auf, filtrierte von den abgesetzten Rindenpartikelchen ab, versetzte mit 37,5 g konzentrierter Schwefelsäure und überliess das Gemisch 10 Stunden der Wasserbadtemperatur. Das zunächst dünnflüssige Liquidum war nach Verlauf dieser Zeit so schaumig gelatinös geworden, dass es sich kaum im Kolben umschütteln liess. Ich gab nochmals 37,5 g Schwefelsäure zu und erhitzte fünf weitere Stunden. Dabei wurde die Masse zum grössten Teile wieder dünnflüssig und auch die Schaumbildung beim Umschütteln war auf ein Minimum gesunken. Nach dem Erkalten filtrierte ich von den dunkelbraun

gefärbten, in der Flüssigkeit herumschwimmenden, gelatinösen Flocken ab und reinigte das Filtrat nach dem Abstumpfen der Schwefelsäure mit Calciumkarbonat in gewohnter Weise mit starkem Alkohol. Der resultierende Sirup war sehr dunkel gefärbt und in verdünnter Lösung ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht. Trotz Impfung mit Arabinose und Xylose war in demselben keine Kristallisation zu erzielen.

Das Gelatinieren des Schleimes von Melia Azadirachta beim Kochen mit verdünnter Säure ist meiner Ansicht nach höchst wahrscheinlich auf den nicht unbedeutenden Gehalt dieses Gummis an Eiweissstoffen zurückzuführen.

Zur Kontrolle auf leicht vergährbare Hexosen, wie Glykose und Laevulose, benützte ich genau die bei dem Hydrolysesirup von Acacia pycnantha angewandte Gährprobe. Der Sirup selbst zeigte nach Verlauf eines Tages fast keine Gährung, während die mit Glykose und Laevulose versetzten Proben desselben in derselben Zeit stark gegoren hatten. Demzufolge waren bei der Hydrolyse des Melia-Gummis keine dieser beiden Hexosen oder wenigstens nicht in fassbarer Menge entstanden.

Zur Isolierung der Pentosen schlug ich wieder den von Ruff empfohlenen Weg ein. Durch Destillation von 0,6422 g Sirup mit 12%iger Salzsäure und Wägung des in dem Destillate mit Phloroglucin gefällten Furfurolphloroglucides fand ich in dem Sirup einen Gehalt von rund 14% Arabinose.

Dementsprechend versetzte ich 40,0 g Sirup, den ich in 200,0 g 75 %igem Weingeist gelöst hatte, mit 10,0 g Benzylphenylhydrazin. Nach Verlauf einiger Stunden schieden sich grössere Mengen gelblicher Kristalle ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist erhielt ich dieselben rein weiss. Nach dem Trocknen lag ihr Schmelzpunkt bei 170°. Durch die schon mehrmals angeführte Zersetzung derselben mit Formaldehyd gelang es mir aus diesem Hydrazon einen etwas gefärbten Zucker zu isolieren, den ich durch Zerreiben mit starkem Alkohol so rein erhielt, dass ich ihn nach zweitägigem Stehen über Schwefelsäure direkt zur Polarisation bringen konnte.

0,2409 g des bei 153° schmelzenden Zuckers in 13,1557 g Wasser gelöst, drehten nach Beendigung der beobachteten Multirotation die Ebene des polarisierten Lichtes im 1 dm-Rohr um 1,90° nach rechts. Da p = 1,798 und d = 1,008, so wird

$$\alpha_D = \frac{100 \times 1{,}90^0}{1 \times 1{,}798 \times 1{,}008} = + 104{,}83^0.$$

Diese spezifische Drehung entspricht derjenigen der l-Arabinose. Der Schmelzpunkt des Zuckers und dessen obigen Hydrazones liess auch schon auf l-Arabinose schliessen. Zur Bestätigung dieser Annahme stellte ich noch aus dem Zucker das p-Bromphenylhydrazon her, indem ich 0,2 g desselben mit 5,0 g Wasser, 0,25 g p-Bromphenylhydrazin und 0,5 g Essigsäure versetzte und etwas erwärmte.

In wenigen Minuten hatten sich gelbliche Kristalle abgesetzt, die nach dem Umkristallisieren aus 50 %igem Alkohol und Trocknen im Exsikkator den für das Arabinose-Bromphenylhydrazon angegebenen Schmelzpunkt 162° zeigten. Damit war die l-Arabinose im Gummi von Melia einwandsfrei nachgewiesen.

Aus dem Filtrate des Arabinose-Benzylphenylhydrazones erhielt ich auf grossen Wasserzusatz nur geringe Mengen einer schmierigen Abscheidung. Ich zersetzte sie sofort mit Formaldehyd, vermochte aber in der kleinen Quantität des erhaltenen Sirups keine Xylose ausfindig zu machen.

Da mir nicht genügend Material mehr zur Verfügung stand, musste ich eine erneute Hydrolyse mit Salzsäure unterlassen und mich mit dem negativen Befunde des Xylosenachweises in der durch Schwefelsäure gespaltenen Portion des Gummis zufrieden geben.

Im rückständigen Sirup war noch Galaktose enthalten. Es gelang mir nicht dieselbe weder durch direkte Kristallisation noch durch Abscheidung mit Methylalkohol daraus zu isolieren.

Ich verfuhr nun in der Weise, dass ich aus dem Sirup durch Behandeln mit α-Methylphenylhydrazin das Hydrazon der Galaktose abschied und durch Zersetzung desselben die Galaktose regenerierte.

Zu dem Zwecke wurden 25,0 g Sirup nach dem Auflösen in 35,0 g Wasser mit 10,0 g α-Methylphenylhydrazin versetzt, die Mischung durch Zusatz von Alkohol geklärt und ca. 5 Minuten auf dem Wasser-

bade erwärmt. Bald begann in der Flüssigkeit die Abscheidung reichlicher Mengen weisser Kristalle. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Methylalkohol und Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure zeigten sie den Schmelzpunkt 180°. Dieser stimmt mit dem für das Galaktosehydrazon angegebenen überein. Ich zersetzte das Hydrazon durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit der doppelten Menge Formaldehyd. Der vom Formaldehydhydrazon mittels Äther befreite Sirup gab nach mehrmaligem Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser und zuletzt mit starkem Alkohol mit Galaktose geimpft eine gute Kristallisation.

0,500 g dieser gut getrockneten Kristalle drehten in 13,565 g Wasser gelöst im 1 dm-Rohr die Polarisationsebene nach 24 Stunden um 2,90° nach rechts. p = 3,555, d = 1,014, folglich:

$$\alpha_D = \frac{100 \times 2{,}90^\circ}{1 \times 3{,}555 \times 1{,}014} = +\ 80{,}45^\circ.$$

Der isolierte Zucker war also dem Schmelzpunkte des Hydrazones und dem Resultate der Drehungsbestimmung zufolge d-Galaktose, wie es auch die Bildung von Schleimsäure bei der Oxydation des Gummis mit Salpetersäure vermuten liess.

Das in dem Gummi von Melia befindliche Kohlehydrat ist nach dem Ergebnisse der Untersuchung ein aus l-Arabinose und d-Galaktose zusammengesetztes Galakto-Araban, in welchem Galaktan und Araban ungefähr im Verhältnis von 1 : 2 stehen.

Welche Bewandtnis es aber mit dem hohen Stickstoffgehalt dieses Gummis hat und welches die Natur dieser stickstoffhaltigen Substanz ist, darüber lässt sich zur Zeit, mangels einer Methode zur Isolierung derselben, noch keinen Aufschluss geben.

Über den Stickstoffgehalt der Gummi.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, kommt Tschirch (5) auf Grund eingehender Versuche zu dem Ergebnisse, dass alle von ihm untersuchten Gummi eine stickstoffhaltige, durch die Lassaigne'sche Methode und ihre Modifikationen nicht nachweisbare, beim Erhitzen mit Kali Pyrrol liefernde Substanz enthält. Ferner hält es dieser Forscher für sicher, dass bis jetzt noch niemals ein stickstoffreies Gummi oder eine stickstoffreie Arabinsäure zu Analyse gebracht worden ist.

Da die ersteren Behauptungen teilweise von A. Bach (6) widerlegt worden sind, so erschien es mir interessant, dessen Versuche sowie diejenigen Tschirch's an einigen mir zur Verfügung stehenden Gummiarten nachzuprüfen. Ich bin dadurch zu dem Ergebnis gekommen, dass die Lassaigne'sche Probe mit Natrium ausgeführt nur in einigen Fällen, mit Kalium dagegen stets positiv ausfällt.

Zur Prüfung wandte ich je 0,10 g feingepulverten Gummis und viel überschüssiges, mit Äther von

Petroleumresten befreites und getrocknetes Natrium resp. Kalium an.

Die Bildung von Berlinerblau beanspruchte bei den Versuchen mit Natrium stets längere Zeit, ausgenommen bei Melia Azadirachta, wo der Niederschlag sofort entstand und bei Acacia Adansonii, wo die Reaktion bereits nach einigen Minuten eintrat.

Untersuchte Gummiarten	Pyrrol-Probe	Lassaigne'sche Probe	
		mit Kalium	mit Natrium
Acacia Adansonii. . .	Stark positiv	Stark positiv	Stark positiv
Acacia arabica	Positiv	Positiv	Negativ
Acacia horrida	»	Schwach positiv	Schwach positiv
Acacia pycnantha . .	»	»	Negativ
Acacia Senegal	»	Positiv	Positiv
Anacardium occidentale	»	»	»
Feronia elephantum .	»	»	Negativ
Melia Azadirachta . .	Sehr stark positiv	Sehr stark positiv	Sehr stark positiv[1]

Ferner erschien es mir nicht unwichtig quantitativ festzustellen, in welchen Grenzen sich der Stickstoffgehalt der einzelnen Gummiarten bewegt. In der Literatur finden sich nur spärliche Angaben über diese Frage. So gibt Guérin (53) den Stickstoffgehalt eines von ihm untersuchten Gummis zu 0,14 % an und setzt hinzu, dass er den Stickstoff in Anbetracht seiner geringen Menge als nicht zum Moleküle des Arabins gehörig betrachte.

[1] Schwefel-Nachweis durch die Hepar-Reaktion sehr deutlich.

S. Rideal (54) hat anlässlich der Untersuchung indischer Gummi bestimmter Herkunft den Stickstoffgehalt derselben bestimmt. Er ist dabei, wie die nachstehend angegebenen Resultate zeigen, zu sehr niedrigen Zahlen gekommen, die mit den meinigen z. B. für Acacia arabica in gar keinem Verhältnisse stehen. Rideal gibt nicht an, welche Methode er bei seinen Bestimmungen zur Anwendung gebracht hat. Den Stickstoffgehalt einiger Gummiharze hat K. Kandelaki (55) nach dem Verfahren von Will-Varentrapp festgestellt. Dessen Ergebnisse sind:

	Ammoniacum	Myrrha	Gutti	Asa foetida	Olibanum
I.	1,05	2,94	1,03	1,79	2,98 %
II.	1,58	2,78	1,13	1,87	2,325 %

S. Rideal gibt folgende Prozentgehalte an:

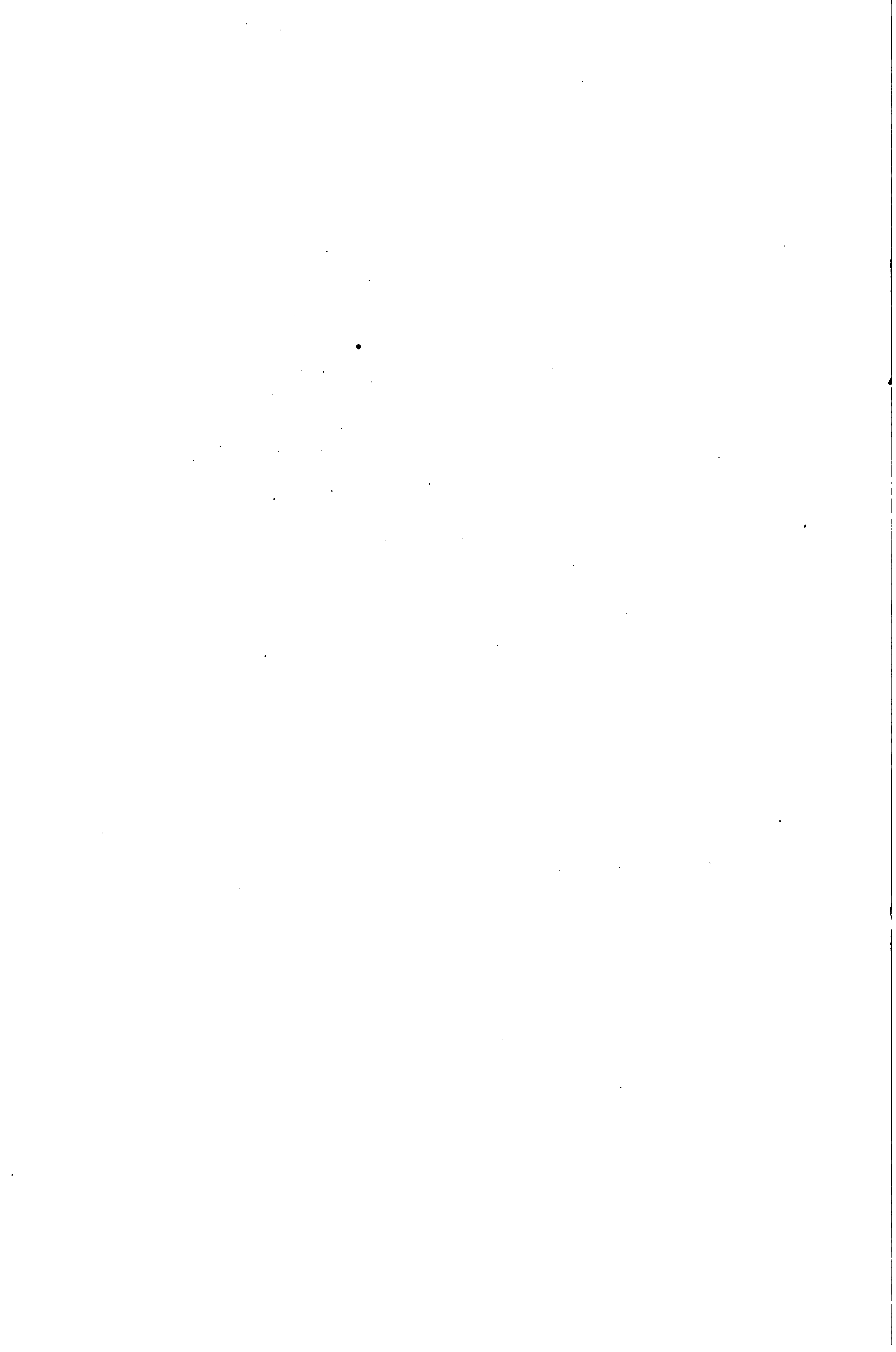
Acacia leucophloea	0,054
Acacia Catechu	0,056
Acacia ferruginea	0,082
Acacia Farnesiana	0,061
Acacia modesta	0,053
Acacia arabica	0,031

Was nun die von mir ausgeführten Bestimmungen anbelangt, so erfolgten dieselben durchweg nach der Methode von Dumas und zwar im Dennstett'schen Apparat. Der im Azotometer von Schiff über 50 %iger Kalilauge aufgefangene Stickstoff wurde nach den von Hans Meyer (56) angegebenen Tabellen berechnet.

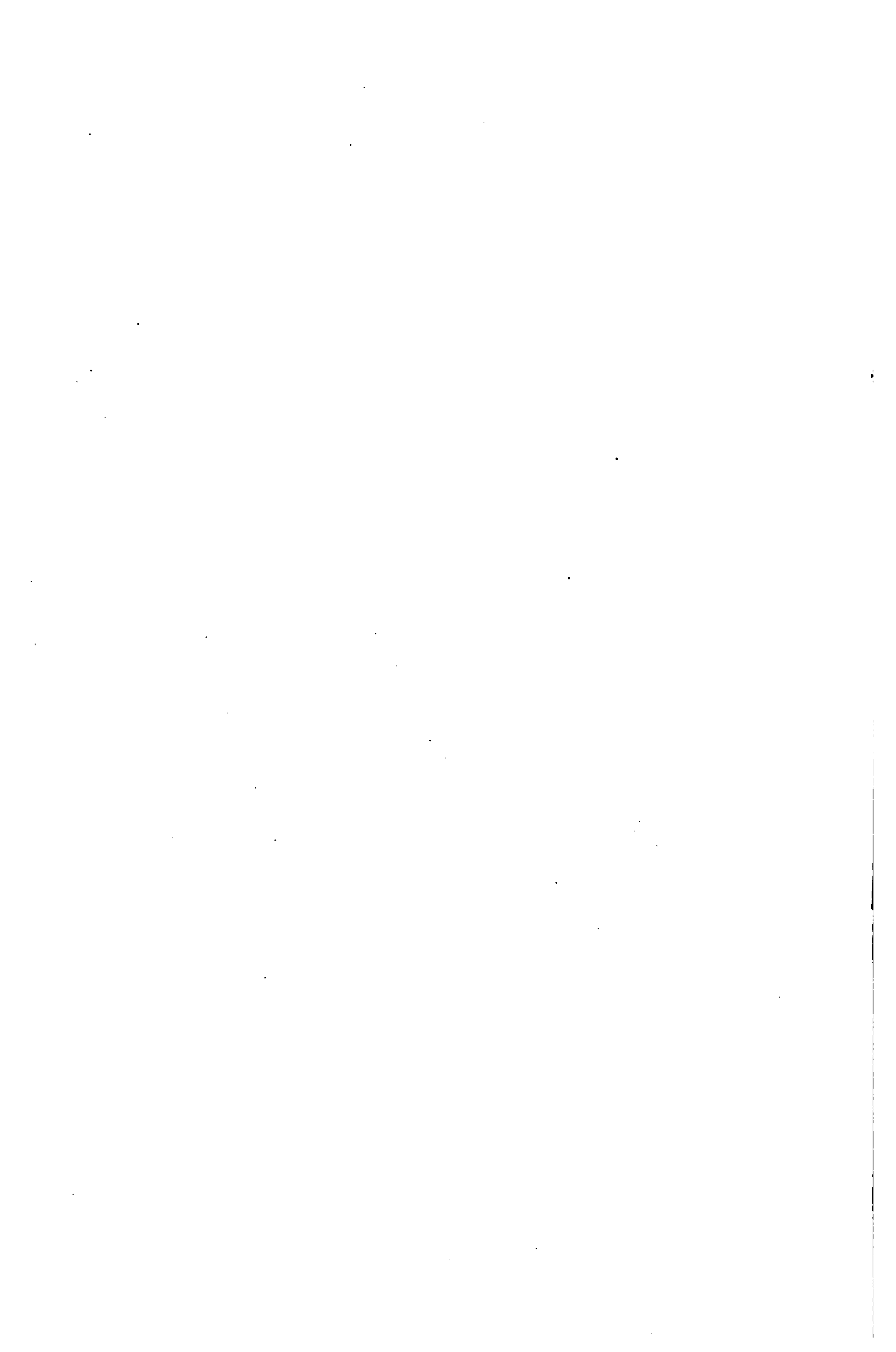
Die zur Analyse gebrachten Gummi waren alle zunächst feinst gepulvert und bei 98°—100° vollständig getrocknet worden. Ausserdem waren dieselben zur Vermeidung von Irrtümern mit den üblichen Reagenzien auf etwa in ihnen vorhandenen Stickstoff in anorganischer Bindung geprüft worden, was aber bei allen zu negativen Resultaten führte.

Es ist unnötig zu betonen, dass ich mich bei allen zu den Bestimmungen nötigen Substanzen wie z. B. beim Kupferoxyd und doppeltkohlensauren Natrium von der völligen Abwesenheit von Stickstoffverbindungen in ihnen vergewisserte.

Der besseren Übersicht wegen habe ich die erhaltenen Resultate tabellarisch angeordnet.



Untersuchtes Gummi (resp. Derivat)	Feuc tigke geh
Acacia pycnantha Benth. .... (1880 aus dem India-Museum)	13,5
Arabinsäure aus Acacia pycnantha	—
Acacia horrida Willd. .... (Strassburger Sammlung)	15,3
Arabinsäure aus Acacia horrida ..	—
Acacia Adansonii............... (Strassburger Sammlung)	14,8
Acacia arabica Willd. .... (1880 aus dem India-Museum)	14,3
Acacia Senegal .... (Strassburger Sammlung)	15,4
Melia Azadirachta L. .... (Aus dem India-Museum)	15,41
Feronia elephantum Corr. ...... (Waring'sche Sammlung)	15,9
Anacardium occidentale .... (Strassburger Sammlung)	13,8



ten

Untersuc	Isolierte resp. sicher nachgewiesene Zuckerarten	Literatur
Manganifera in	Arabinose, Galaktose	57
Rhus vernicifer	Galaktose (r + l-Sorbinazon)	5
Chagual-Gumm	Xylose, etwas d-Galakose, i-Galaktose	58
Cochlospermun	Galaktose	59
Arab. Gummi .	Galaktose, Arabinose Glykose	60
Acacia arabica	Galaktose, Arabinose	Dissert.
Acacia decurre	Arabinose, Galaktose	61
Acacia horrida	Galaktose, Arabinose	Dissert.
Acacia pycnant	Galaktose, Arabinose	Dissert.
Melia Azadirac	Galaktose, Arabinose	Dissert.
Grevillea robus	Überwiegend Arabinose, Galaktose	62
Aprikosengumm	Arabinose, Galaktose, unbekannter Zucker	63
Kirschgummi .	Galaktose, Arabinose	64
Pfirsichgummi	Arabinose, Galaktose	65
Feronia elephar	Galaktose	66
Ammoniakgum	Galaktose, Arabinose	67
La Plata-Gumm	Xylose, Arabinose, Galaktose	64
Myrrhen-Gumm	Galaktose, Arabinose, vorwieg. Xylose u. nach Kœhler (68) Dextrose	64
Ostafrikanische	Galaktose, Arabinose	64

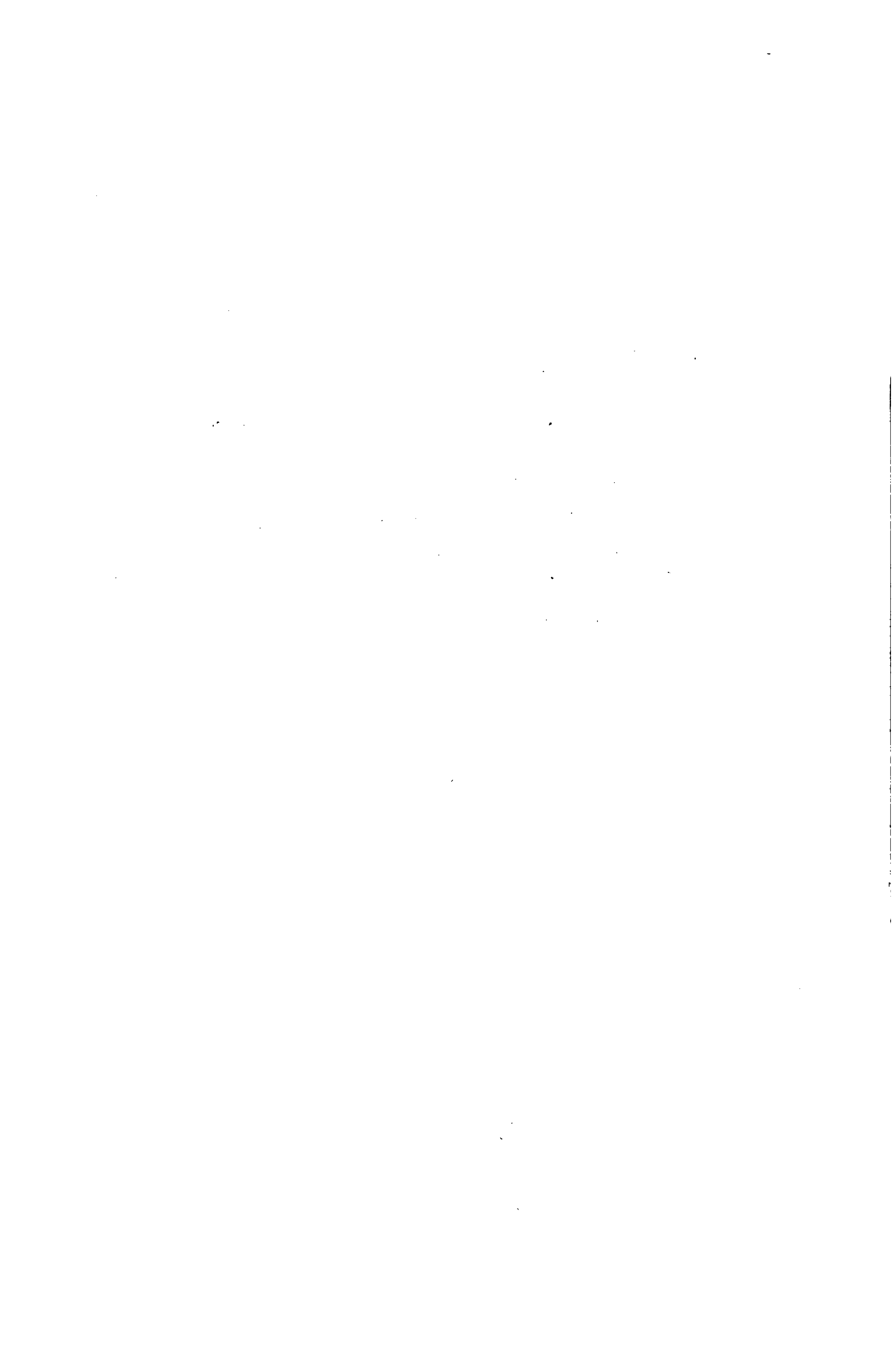
Literatur-Angaben.

---

1. Beijerinck, Onderzoekingen over des Besmettelijkheid der Gomziekte bij planten, Amsterdam 1884.
2. J. Wiesner, Über das Gummiferment, Sitzungsber. der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien 1885.
3. F. Reinitzer, Ber. XXIV, 4 Ref. 669.
4. Bourquelot, Journ. de Pharm. et de Chimie T. V. 1897, S. 164.
5. Tschirch und Stevens, Pharm. Zentralhalle 1905, S. 501, vide auch Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 879.
6. A. Bach, Ber. XXXXI, S. 226.
7. Tschirch und Stevens, l. c.
8. Guérin, Annal. de Chimie et de Phys. 49, S. 248.
9. Mulder, Journ. für prakt. Chemie XVI, S. 246.
10. Urrn, Gmelin's Handbuch der organ. Chemie 1862 IV, S. 642.
11. Neubauer, Journ. für prakt. Chemie L XII, S. 193.
12. Neubauer, Annalen der Chemie und Pharm. B 102, S. 105.
13. Frémy, Journ. de Pharm. et de Chimie 1860, XXXVII, S. 81—89.
14. Graeger, Neues Jahrbuch der Pharm. XXXVIII, S. 129.
15. C. Scheibler, Ber. VI, 1 S. 612.
16. Ludwig, Archiv der Pharm. 1861, S. 15.
17. Kiliani, Ber. XIII, S. 2304.
18. P. Claësson, Ber. XIV, S. 1270.
19. Kiliani, Ber. XV, S. 34.
20. Tollens und Widtsoe, Ber. XXXIII, S. 148.
21. O'Sullivan, Chem. News XLVIII, S. 301; LXI, S. 23; LXIV, S. 271; Chem. Soc. 1884, I, S. 41; 1891 I, S 1029, Chem. Zentralbl. 1890 I, S. 316 und 584; 1892 I, S. 137.

22. Armstrong, Chemikal News 60, S. 46.
23. Fischer und Meyer, Ber. XXII, S. 1943.
24. Fischer und Beensch, Ber. XXVII, S. 2478.
25. H. Neubauer, Zeitschrift für angew. Chemie 1896, S. 439.
26. Fischer, Ber. XVII, S. 579.
27. L. Rosenthaler, Pharm. Zentralhalle 1906, S. 581.
28. L. Rosenthaler, Apotheker-Zeitung 1907, Nr. 65.
29. J. Wiesner, Jahresber. der Pharm. 20, 1885, S. 394.
30. Bertrand, Oppenheimer „Die Fermente" Leipzig 1900, S. 300.
31. Bourquelot, C. R. Soc. biol. 49, S. 25; Journ. de Pharm. et de Chimie 1904, S. 473 und 524.
32. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, Berlin 1903, S. 130.
33. Schützenberger und Naudin, Jahresberichte der Pharm. 1869, S. 326.
34. Votocek und Sebor, v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1615.
35. Benedikt-Ulzer, Monatshefte für Chemie 8, S. 41.
36. Wislicenus, Annal. 129, S. 175.
37. Schwanert, Annal. der Chem. 116, S. 278.
38. Tollens und Creydt, Annal. 227, S. 223; Ber. 19, S. 3115; Ausführl. in v. Lippmann's Chemie der Zuckerarten 1904, S. 763.
39. Bial, Chemiker-Ztg. 26, R. 72 und 143.
40. L. Rosenthaler, Zeitschr. für anal. Chem. 1908.
41. Widtsoe und Tollens, l. c.
42. Kröber, Journ. für Landwirtschaft 1900, S. 379.
43. W. B. Ellett und Tollens, Ber. XXXVIII, S. 492 und Dissertation Göttingen 1904.
44. R. Hauers, Dissertation Göttingen 1902.
45. Herzfeld, Zeitschr. des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie 41, S. 667.
46. Guichard, Bull. de la soc. chim. III, 19,9.
47. Ruff, Ber. XXXII, S. 3235.
48. J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs 1900, S. 97.
49. Guichard, l. c.
50. Roxburgh, Flora indica II, S. 58.
51. Hefelmann, Zeitschr. für öffentl. Chemie 1901, H. 12 Sep. Abdr.
52. Nat. Druggist, St. Louis, M. O. 1897, Nr. 12.

53. Guérin, vide 8.
54. S.Rideal,The Pharm.Journ.andTransakt.1892,Nr.1148, 1073.
55. K. Kandelaki, Farmaz. Journ. 1900, S. 273. Ausz. Jahresber. der Pharm. 1900, S. 31.
56. Hans Meyer l. c.
57. P. Lemeland, Journ. de Pharm. et de Chimie XIX, S. 584.
58. Winterstein Ber. 1898, S. 1571.
59. P. Lemeland, Journ. de Pharm. et de Chimie XX, S. 253.
60. E. Votocek und R. Vontracek, Ber. XXXVII, S. 3858.
61. W. E. Stone, Americ. Chem. Journal 17, S. 196—199.
62. Roeser und Puaux, Journ. de Pharm. et de Chimie X 1899, S. 398.
63. P. Lemeland, ibid. XXI, S. 443.
64. R. Hauers l. c.
65. W. E. Stone, Ber. XXIII, S. 2574.
66. P. Lemeland, Journ. de Pharm. et de Chimie XXI, S. 289.
67. Frischmuth, Pharm. Zeitschrift XXXVI, 1897.
68. Koehler, Zeitschr. für Rübenzucker-Ind. XXIV, S. 291.
69. R. Greig Smith Journ. Soc. chem. Ind. 1904, 105. Zeitschr. für angew. Chem. 1905, 998.

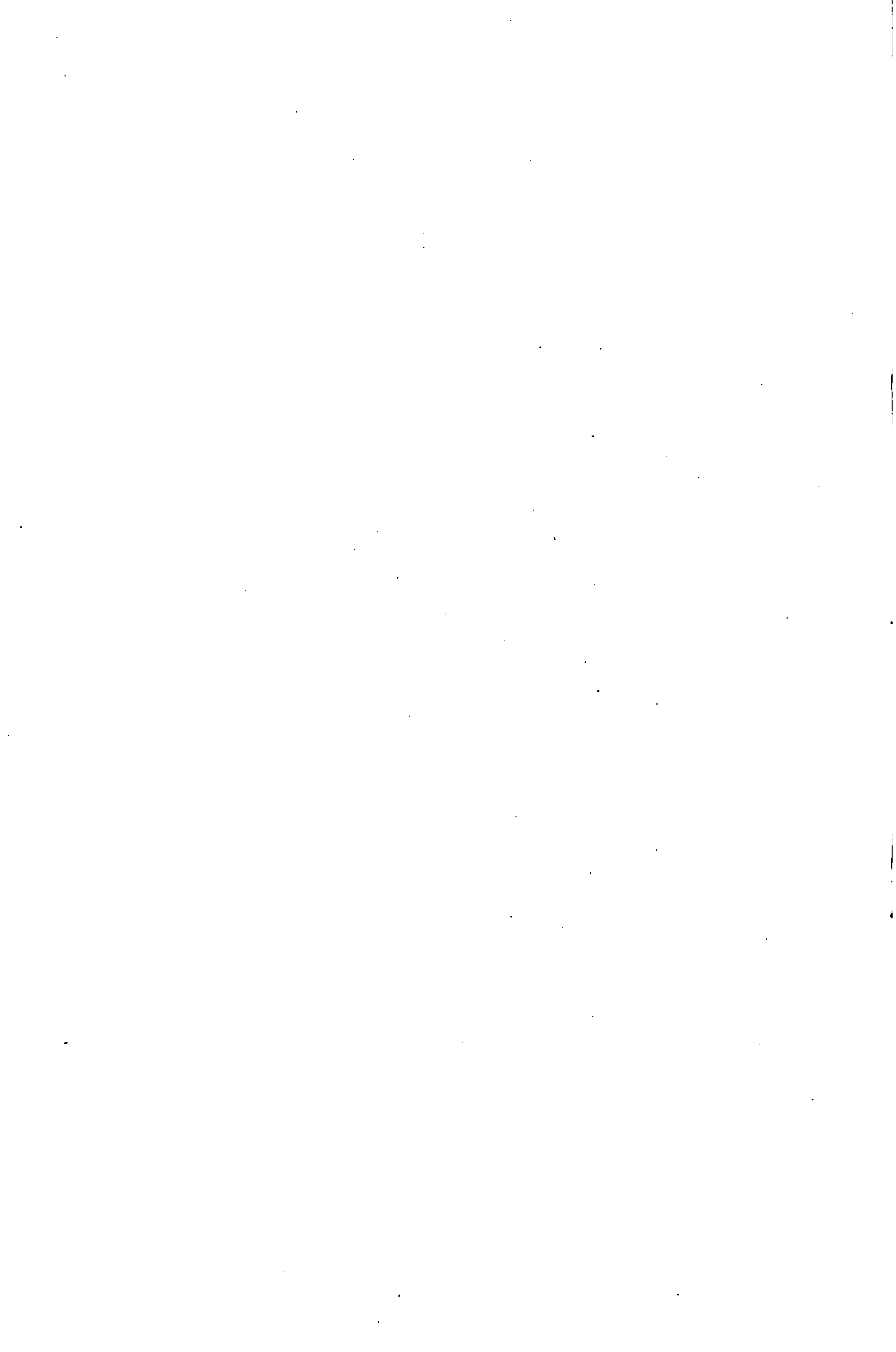


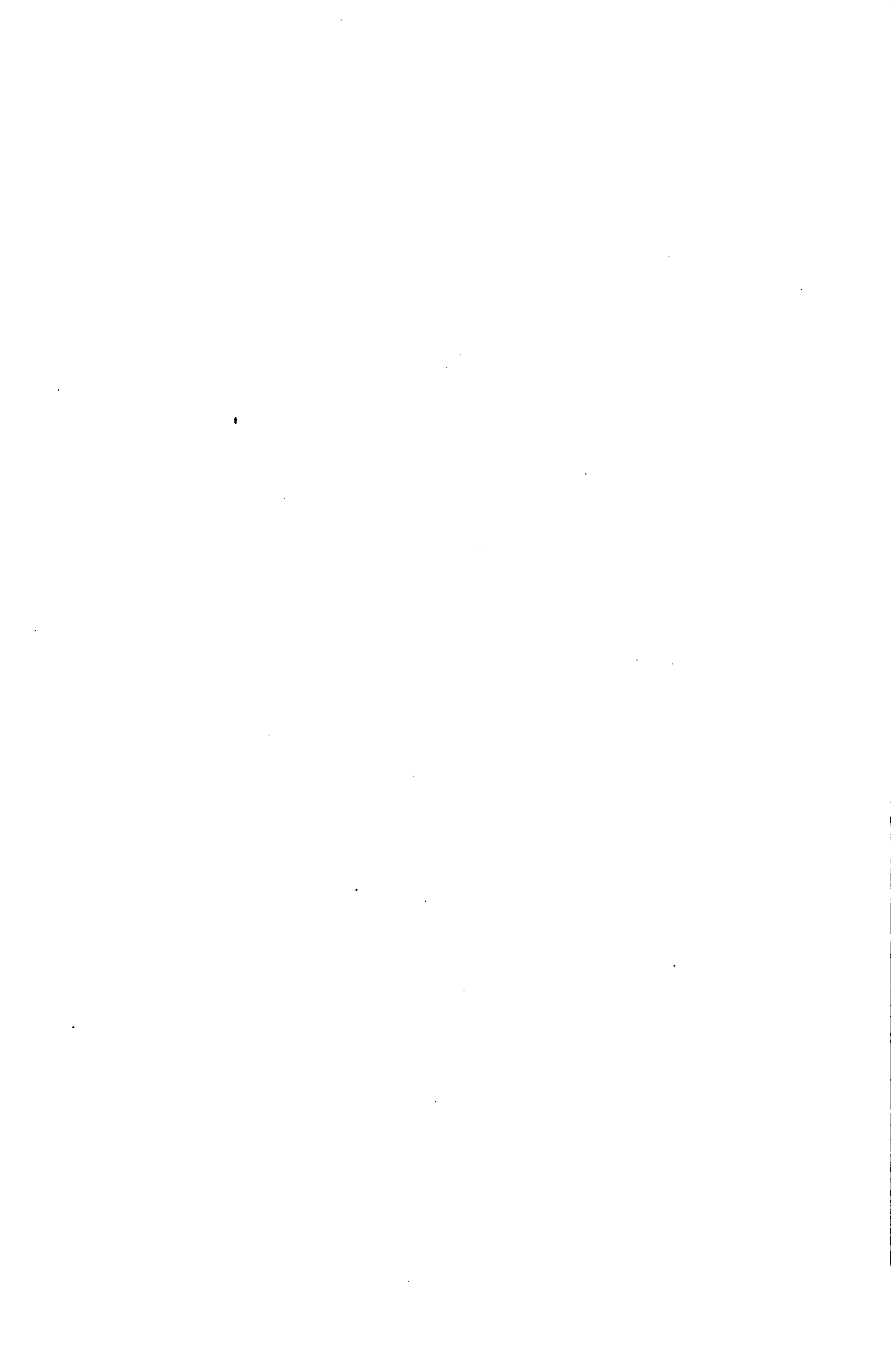
Curriculum vitae.

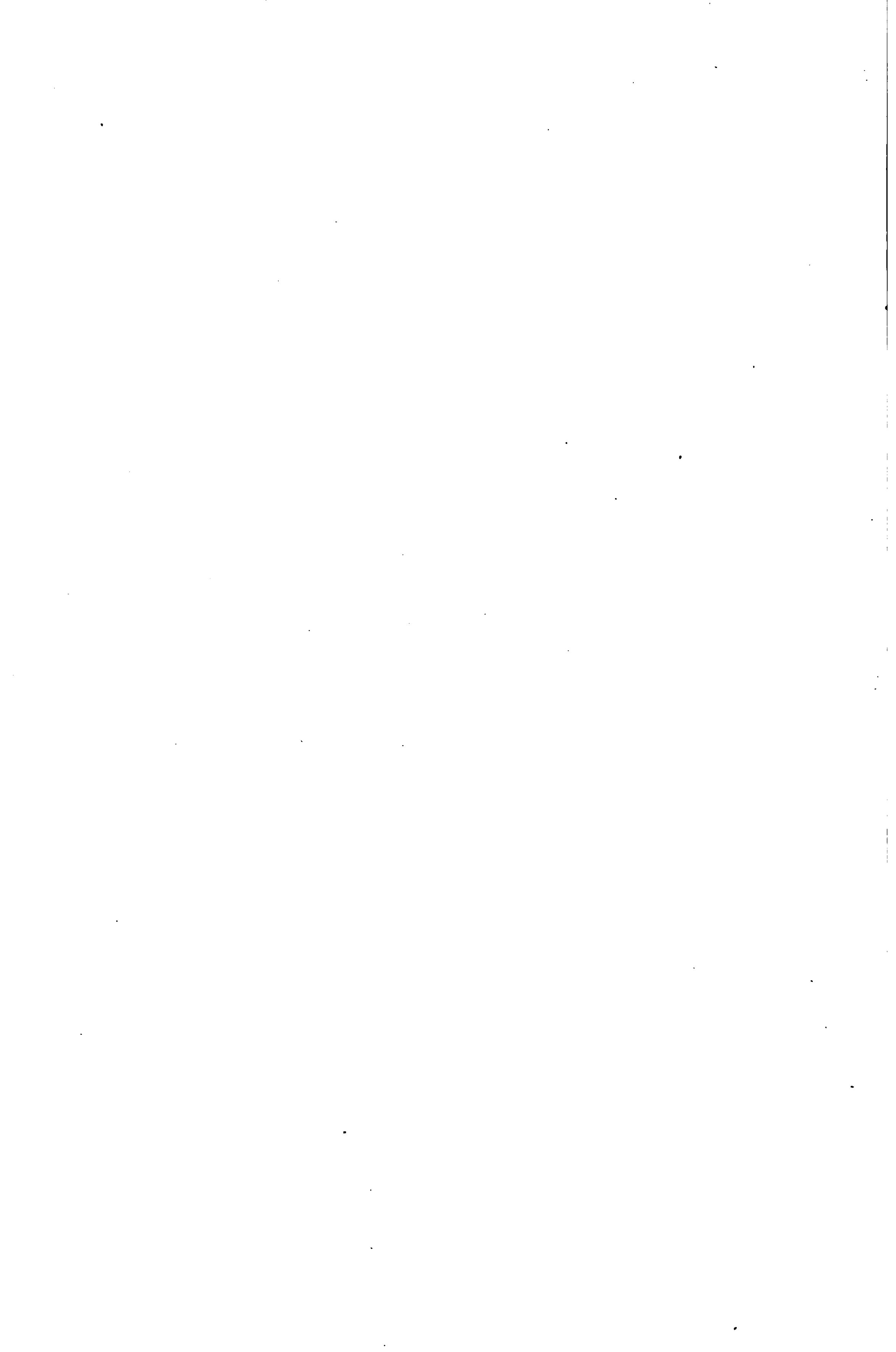
Ich, Karl Emil Ernst Meininger, bin am 3. März 1883 zu Mülhausen i. Els. geboren, als Sohn des Buchdruckereibesitzers Ernest Meininger und seiner Ehefrau Helene, geb. Feigel.

Ich besuchte das dortige Gymnasium bis zur Obersekunda. Von Oktober 1898 bis Oktober 1901 machte ich meine pharmazeutische Lehrzeit durch, konditionierte nach bestandenem Gehilfenexamen zuerst in Colmar, dann in Paris und zuletzt in Mülhausen i. Els. und bezog im Winter-Semester 1904 die Kaiser-Wilhelms-Universität in Strassburg. Ich bestand daselbst im Sommer-Semester 1906 das pharmazeutische Staatsexamen. Behufs weiterer wissenschaftlichen Ausbildung habe ich meine Studien an obiger Universität bis zum Sommer-Semester 1908 fortgesetzt. Während des W.-S. 1906/07 und des S.-S. 1907 war ich als Hilfsassistent und während des W.-S. 1907/08 und S.-S. 1908 als zweiter Assistent am hiesigen pharmazeutischen Institut tätig.









UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
BERKELEY

Return to desk from which borrowed.
This book is DUE on the last date stamped below.

MAY 20 1948

MAY 21 1948

LD 21-100m-9,'47(A5702s16)476

YC 13773

Meininger
207778

YC 13773